

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

**INTEGRAÇÃO DOS PROCESSOS FENTON E ADSORÇÃO PARA O
TRATAMENTO DE EFLUENTES DO TINGIMENTO DE ÁGATAS CONTENDO O
CORANTE RODAMINA B**

CASSIANO ROSSI DOS SANTOS

TESE DE DOUTORADO

Agosto de 2017

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

INTEGRAÇÃO DOS PROCESSOS FENTON E ADSORÇÃO PARA O
TRATAMENTO DE EFLUENTES DO TINGIMENTO DE ÁGATAS CONTENDO O
CORANTE RODAMINA B

CASSIANO ROSSI DOS SANTOS

ENGENHEIRO AMBIENTAL, MESTRE EM ENGENHARIA

ORIENTADOR: PROF. DR. IVO ANDRÉ HOMRICH SCHNEIDER

Trabalho realizado no Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM) do Departamento de Engenharia de Minas (DEMIN) e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de concentração: Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa.

Esta Tese será julgada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração em Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa pela seguinte Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

ORIENTADOR: PROF. DR. IVO ANDRÉ HOMRICH SCHNEIDER

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Liliana Amaral Féris (UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul)

Prof. Dr. Ênio Leandro Machado (UNISC - Universidade de Santa Cruz do Sul)

Prof. Dr. Jean Carlo Salome dos Santos Menezes (UNOESC - Universidade do Oeste de Santa Catarina)

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGE3M/UFRGS

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Ivo Schneider, pela orientação, amizade, paciência, apoio técnico e pelo crescimento e amadurecimento profissional e pessoal que me proporcionou;

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela completa infra-estrutura e qualidade dos recursos imprescindíveis para realização deste trabalho, ao PPGEM e ao DEMIN;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro;

Aos colegas pesquisadores do Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM), Fernanda Vilasbôas, Augusto Rodrigues, Clóvia Mistura, Amanda Kieling e Cláudio Weber Backes;

Ao Centro Tecnológico de Pedras, Gemas e Joias de Soledade;

À professora e grande amiga Liliana Féris;

Os agradecimentos especiais são aos meus pais (Morvan e Heloisa) e familiares pela compreensão, estímulo aos estudos e amor dedicados durante toda a minha vida.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma das operações unitárias empregadas no beneficiamento das ágatas e os resíduos sólidos e líquidos gerados.	19
Figura 2 - Imagens ilustrando diferentes etapas do beneficiamento das ágatas.	20
Figura 3 - Chapas de ágatas: natural (a); tingido com sais inorgânicos na cor vermelha (b), azul (c) e verde (d); e tingidos com corantes orgânicos em vermelho (e), roxo (f), rosa (g), e verde (h).....	23
Figura 4 - Processo convencional de tratamento do efluente gerado da coloração inorgânica.	24
Figura 5 - Fórmula química da Rodamina B.	26
Figura 6 - Principais métodos aplicados para a remoção de corantes orgânicos a partir de águas residuais (adaptado de Brillas e Martínez-Huitle, 2015).....	27
Figura 7 - Representação esquemática de alguns tipos de isoterma.	33
Figura 8 - Diagrama esquemático do processo de produção do carvão ativado comumente adotado pelos produtores.	38
Figura 9 - Representação esquemática do modelo da dupla camada elétrica e dos planos de adsorção. (Fonte: http://www.zeta-meter.com/redchile.pdf).	40
Figura 10 - Descrição esquemática dos mecanismos de adsorção e floculação por pontes: (a) difusão das macromoléculas; (b) adsorção e conformação das cadeias; (c) formação dos flocos primários; (d) crescimento dos flocos (Kitchener, 1972).....	43
Figura 11 - Esquema ilustrativo da metodologia utilizada no presente estudo.	45
Figura 12 - Aspecto rosa avermelhado intenso do efluente contendo o corante Rodamina B.	46
Figura 13 - Metodologia utilizada na Fase 2.	52
Figura 14 - Varredura do espectro para confirmação do comprimento de onda de maior absorbância do efluente bruto.....	54
Figura 15 - Curva padrão Absorbância x Concentração de Rodamina B.....	55
Figura 16 - Redução da absorbância em função da concentração de reagentes na proporção molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ de 1/7,5.....	64
Figura 17 - Remoção de COT em função da concentração de reagentes na proporção molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ de 1/7,5.....	65

Figura 18 - Tensão superficial do efluente bruto e das amostras tratadas utilizando os reagentes na proporção molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ de 1/7,5.	67
Figura 19 - Metodologia desenvolvida na Fase 1.	69
Figura 20 - Variação da temperatura da amostra ao longo do tempo em ensaio utilizando a concentração ótima de reagentes.	70
Figura 21 - Etapas envolvidas e seus respectivos tempos no ensaio da reação de Fenton e o aspecto do efluente ao longo do tempo para o tratamento do efluente contendo Rodamina B utilizando a concentração ótima de 11,1 g.L ⁻¹ de SF e 20 mL.L ⁻¹ de H ₂ O ₂	70
Figura 22 - Amostras de efluente bruto, tratado pela reação de Fenton e tratadas por adsorção com diferentes concentrações de CAP.	73
Figura 23 - Amostras do efluente oriundo da reação de Fenton tratado por adsorção com diferentes concentrações de CAP.	74
Figura 24 - Amostras do efluente oriundo da reação de Fenton tratado por adsorção com diferentes concentrações de CAG.	74
Figura 25 - Redução da absorvância de uma amostra oriunda do processo Fenton em função da concentração de CAP, CCA e CAG aplicados no processo de adsorção.	75
Figura 26 - Tensão superficial de uma amostra oriunda do processo Fenton em função da concentração de CAP, CCA e CAG aplicados no processo de adsorção.	75
Figura 27 - COT residual de uma amostra oriunda do processo Fenton em função da concentração de CAP aplicada no processo de adsorção.	77
Figura 28 - Percentual de redução da absorvância de uma amostra oriunda do processo Fenton tratada por adsorção com 0,5 g.L ⁻¹ de CAP em função do pH.	79
Figura 29 - Percentual de redução de COT de uma amostra oriunda do processo Fenton tratada por adsorção com 0,5 g.L ⁻¹ de CAP em função do pH.	79
Figura 30 – Tensão superficial de uma amostra oriunda do processo Fenton tratada por adsorção com 0,5 g.L ⁻¹ de CAP em função do pH.	80
Figura 31 - Percentual de redução da absorvância de uma amostra oriunda do processo Fenton tratada por adsorção com 0,5 g.L ⁻¹ de CAP, em pH 8,0, em função do tempo de contato.	81
Figura 32 - Percentual de redução de COT de uma amostra oriunda do processo Fenton tratada por adsorção com 0,5 g.L ⁻¹ de CAP, em pH 8,0, em função do tempo de contato.	82

Figura 33 - Variação da TS de uma amostra oriunda do processo Fenton tratada por adsorção com $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de CAP, em pH 8,0, em função do tempo de contato.....	82
Figura 34 – Aspectos visual das amostras tratadas por Fenton ($11,1 \text{ g.L}^{-1}$ de SF e 20 mL.L^{-1} de H_2O_2), ajuste de pH para 8,0 com NaOH ou Ca(OH)_2 , adição de CAP ($0,5 \text{ g.L}^{-1}$) e filtração.	84
Figura 35 - Aspectos visual das amostras tratadas por Fenton ($11,1 \text{ g.L}^{-1}$ de SF e 20 mL.L^{-1} de H_2O_2), ajuste de pH para 8,0 com NaOH ou Ca(OH)_2 , adição de CAP ($1,0 \text{ g.L}^{-1}$) e filtração.	84
Figura 36 - Formação de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nas amostras tratadas com Ca(OH)_2 após conservação em geladeira.	85
Figura 37 - Lodo gerado após utilização dos diferentes tipos de agentes alcalinizantes e de polímeros flocculantes. Condições aplicadas: Reação de Fenton ($11,1 \text{ g.L}^{-1}$ de SF e 20 mL.L^{-1} de H_2O_2 em pH 3,0), ajuste de pH para 8,0 com NaOH ou Ca(OH)_2 e adição de CAP ($1,0 \text{ g.L}^{-1}$) e adição de polímero flocculante (10 mg.L^{-1} para polímero aniônico e 15 mg.L^{-1} para os polímeros catiônicos e não iônicos).	86
Figura 38 – Resultado no cone de Imhoff da integração dos processos Fenton e adsorção com as amostras tratadas com NaOH e Ca(OH)_2 sem a aplicação do polímero aniônico.	87
Figura 39 - Resultado no cone de Imhoff da integração dos processos Fenton e adsorção com as amostras tratadas com NaOH e Ca(OH)_2 com a aplicação do polímero aniônico.	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Processos de tingimento das ágatas (adaptado de Silva et al., 2007).....	22
Tabela 2 - Processos empregados no tratamento de efluentes reais e soluções sintéticas de Rodamina B e as concentrações estudadas.	28
Tabela 3 - Diferenças entre a adsorção física e química.	31
Tabela 4 - Reagentes empregados na presente pesquisa.	47
Tabela 5 - Equipamentos empregados presente pesquisa.....	47
Tabela 6 - Distribuição granulométrica, área superficial, constantes do modelo de Langmuir e o modelo cinético de adsorção da Rodamina B para os adsorventes CAP, CCA e CAG.....	48
Tabela 7 - Concentração de reagentes utilizados para tratamento do efluente através da reação de Fenton.....	50
Tabela 8 - Metodologia utilizada para cada parâmetro analisado no efluente real.	56
Tabela 9 - Concentração de Rodamina B, tensão superficial e concentração de etanol do efluente do tingimento de ágatas em diferentes amostras.	59
Tabela 10 - Caracterização do efluente bruto.....	60
Tabela 11 - Teste de ecotoxicidade aguda do efluente bruto para microcrustáceos (<i>Daphnia similis</i>).....	60
Tabela 12 - Absorbância e o percentual de redução de absorbância do efluente bruto tratado com as diferentes proporções molares de Fe^{2+} e H_2O_2 . Absorbância e concentração inicial de Rodamina B do efluente bruto: 105 e 772 mg.L^{-1} , respectivamente.	62
Tabela 13 - Absorbância, redução da absorbância, COT, redução do COT, relação Rodamina B e TS das amostras geradas nos ensaios realizados utilizando diferentes concentrações de reagentes na proporção molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ de 1/7,5.....	64
Tabela 14 - Geração de lodo gerado nas amostras tratadas utilizando os reagentes na proporção molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ de 1/7,5.	68
Tabela 15 - Absorbância, redução da absorbância e tensão superficial das amostras oriundas do processo Fenton e tratadas por adsorção com CAP.....	71
Tabela 16 - Absorbância, redução da absorbância e tensão superficial das amostras oriundas do processo Fenton e tratadas por adsorção com CCA.	72
Tabela 17 - Absorbância, redução da absorbância e tensão superficial das amostras oriundas do processo Fenton e tratadas por adsorção com CAG.	73

Tabela 18 – COT e redução de COT de amostras oriundas do processo Fenton e tratadas por adsorção com CAP.	77
Tabela 19 - Absorbância, redução da absorbância, COT, redução do COT e tensão superficial de um amostra oriunda do Processo Fenton tratada por adsorção com 0,5 g.L ⁻¹ de CAP em função do pH.	78
Tabela 20 – Absorbância, redução da absorbância, COT, redução do COT e tensão superficial de um amostra oriunda do Processo Fenton tratada por adsorção com 0,5 g.L ⁻¹ de CAP e em pH 8,0 em função do tempo de contato.	81
Tabela 21 – Absorbância, condutividade, concentração de sulfatos e massa de lodo nas amostras tratadas integrando os processos Fenton e adsorção e empregando NaOH ou Ca(OH) ₂ para o ajuste do pH. Condições aplicadas: Reação de Fenton (11,1 g.L ⁻¹ de SF e 20 mL.L ⁻¹ de H ₂ O ₂ em pH 3,0), ajuste de pH para 8,0 com NaOH ou Ca(OH) ₂ , adição de CAP (1,0 g.L ⁻¹) e filtração.	85
Tabela 22 - Qualidade da floculação com os polímeros aniônico, catiônico e não-iônico. Condições aplicadas: Reação de Fenton (11,1 g.L ⁻¹ de SF e 20 mL.L ⁻¹ de H ₂ O ₂ em pH 3,0), ajuste de pH para 8,0 com NaOH ou Ca(OH) ₂ , adição de CAP (1,0 g.L ⁻¹) e filtração.	86
Tabela 23 - Volume de lodo gerado no cone de Imhoff da integração dos processos Fenton e adsorção com as amostras tratadas com NaOH e Ca(OH) ₂ com a aplicação do polímero aniônico. Condições aplicadas: Reação de Fenton (11,1 g.L ⁻¹ de SF e 20 mL.L ⁻¹ de H ₂ O ₂ em pH 3,0), ajuste de pH para 8,0 com NaOH ou Ca(OH) ₂ e adição de CAP (1,0 g.L ⁻¹) e adição de polímero floculante aniônico (10 mg.L ⁻¹).	88
Tabela 24 - Caracterização completa do efluente bruto e das amostras tratadas através das diferentes técnicas estudadas.	89
Tabela 25 - Resultados dos ensaios ecotoxicológicos com o crustáceo <i>Daphnia similis</i>	91

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

CAG – carvão ativado granular

CAP – carvão ativado pulverizado

CCA – cinza de casca de arroz

CE 50 – concentração efetiva cinquenta

CONAMA – conselho nacional do meio ambiente

CONSEMA – conselho estadual do meio ambiente

COT – carbon orgânico total

DBO – demanda bioquímica de oxigênio

DQO – demanda química de oxigênio

FT – fator de toxicidade

LD – limite de detecção

OECD – *Organisation for Economic Co-operation and Development*

PA – para análise

pH – potencial hidrogeniônico

POA – processo oxidative avançado

SF – sulfato ferroso

TS – tensão superficial

UV – radiação ultravioleta

RESUMO

O estado do Rio Grande do Sul é o maior produtor mundial de ágatas. No beneficiamento, as pedras são submetidas a processos de tingimento para agregar valor ao produto. A prática acarreta em um problema ambiental na região devido ao efluente líquido gerado no processo. Um dos processos de tingimento aplicados é com o corante Rodamina B, que proporciona uma coloração rosa avermelhada. Assim, o objetivo deste trabalho foi investigar o emprego da reação de Fenton combinada com a adsorção para o tratamento do efluente líquido contendo o corante orgânico Rodamina B gerado no tingimento de ágatas. O efluente industrial foi caracterizado e o estudo foi desenvolvido em três fases distintas: a primeira compreendeu o tratamento por meio da reação de Fenton; a segunda o emprego da adsorção como processo adicional após a reação de Fenton; e a terceira a integração de ambos os processos. O efluente continha uma concentração de 772 mg.L^{-1} de Rodamina B e 3% de etanol em sua composição, resultando em um fator de toxicidade (FT) de 526 para o organismo *Daphnia similis*. No tratamento pela Reação de Fenton, definiu-se como melhor dosagem $11,1 \text{ g.L}^{-1}$ de sulfato ferroso e 20 mL.L^{-1} de peróxido de oxigênio (numa relação molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ de 1/7,5), o que permitiu a remoção total do álcool, uma redução média da absorbância em 554 nm de 99,9%, uma redução do COT de 93,3%, um incremento da tensão superficial de 58,9 para $64,4 \text{ mN.m}^{-1}$ e o fator de toxicidade FT passou para 16. No estudo de adsorção, avaliaram-se os adsorventes carvão ativado, na forma pulverizada (CAP) e granulada (CAG), e cinza de casca de arroz (CCA). O carvão ativado pulverizado (CAP) se apresentou como a melhor opção para a remoção de cor residual após a reação de Fenton. A melhor condição para o descolorimento do efluente foi com o uso de uma concentração de CAP de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ e um tempo de contato de 60 minutos. O pH do meio não apresentou influência dentro da faixa compreendida entre 6 e 9. A remoção da coloração residual visível foi completa. Contudo, o processo de adsorção não proporcionou mudanças substanciais no COT, na tensão superficial e do fator de toxicidade. A integração do processo Fenton com adsorção com CAP foi possível. A precipitação do Fe^{3+} gerado na Reação de Fenton em pH 8,0 possibilitou a coagulação das partículas de CAP, permitindo a clarificação do efluente. O ajuste do pH para 8,0 com Ca(OH)_2 proporcionou uma redução dos íons sulfatos, da condutividade e a obtenção de um lodo mais denso do que com NaOH. O uso de um polímero floculante auxilia nesta operação, acelerando a etapa de separação sólido-líquido. A integração dos processos resultou em efluente sem coloração, com uma redução da carga orgânica acima de 90% e um FT igual a 4. Assim, conclui-se que a integração dos processos Fenton e adsorção agrega melhorias em aspectos operacionais e proporciona uma alta

eficiência de tratamento. Os processos reúnem reações de oxidação, coagulação, *air stripping* e adsorção que permitiram a remoção de poluentes.

ABSTRACT

The state of Rio Grande do Sul is the world's largest producer of agates. In the processing, the stones are submitted to dyeing processes to add value to the product. The practice causes an environmental problem in the region due to the wastewater generated in the process. One of the dyeing processes applied is with Rhodamine B, which provides a reddish-pink coloration. Thus, the objective of this work was to investigate the use of Fenton reaction combined with adsorption for the treatment of the wastewater containing the organic dye Rhodamine B generated in the agate processing. The industrial wastewater was characterized and the study was developed in three distinct phases: the first comprised the treatment through the Fenton reaction; the second, the use of adsorption as an additional process after the Fenton reaction; and the third, the integration of both processes. The wastewater contained a concentration of 772 mg L^{-1} of Rhodamine B and 3% of ethanol in its composition, resulting in a toxicity factor (FT) of 526 for the organism *Daphnia similis*. In the Fenton reaction treatment, 11.1 g L^{-1} of ferrous sulfate and 20 mL L^{-1} of oxygen peroxide (in a molar ratio $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ of 1/7.5) were defined as the best dosage, which allowed a total alcohol removal, an average absorbance reduction of 99.9% at 554 nm, a TOC reduction of 93.3%, an increase in surface tension from 58.9 to 64.4 mN m^{-1} and the FT toxicity factor decreased to 16. In the adsorption study, adsorbents evaluated were activated coal in the pulverized (CAP) and granulated (CAG) forms, and rice husk ash (CCA). The pulverized activated carbon (CAP) was presented as the best option for the removal of residual color after the Fenton reaction. The best condition for discoloration of the wastewater was with the use of a CAP at a concentration of 0.5 g L^{-1} and a stirring time of 60 minutes. The pH of the solution had no influence within the range of 6 to 9. Removal of visible residual color was complete. However, the adsorption process did not provide substantial changes in TOC, surface tension and toxicity factor. Integration of the Fenton process with adsorption with CAP was possible. The Fe^{3+} precipitated in the Fenton reaction at pH 8.0 allowing coagulation of the CAP particles and the clarification of the effluent. Adjusting the pH to 8.0 with $\text{Ca}(\text{OH})_2$, instead of NaOH, provided a reduction in the concentration of sulfate ions, a decrease in the conductivity and a thicker slurry. The use of a flocculants assists this operation, accelerating the solid-liquid separation step. The integration of the processes resulted in an uncolored wastewater with an organic load reduction above 90% and a FT of 4. Thus, the

integration of the Fenton and adsorption processes improves the operation and provides high treatment efficiency. The processes combine oxidation, coagulation, air stripping and adsorption mechanisms that allowed the removal of pollutants.

ÍNDICE

1.	INTRODUÇÃO.....	13
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1	Águas: mineralogia, histórico, beneficiamento e a geração de resíduos 17	
2.2	Tratamento de efluentes contendo o corante Rodamina B	26
2.3	Reação de Fenton.....	28
2.4	Adsorção	31
2.4.1	Isotermas de adsorção	32
2.4.2	Isoterma de Langmuir	33
2.4.3	Isoterma de Freundlich.....	34
2.4.4	Cinética de adsorção	35
2.4.5	Materiais sorventes empregados na remoção de corantes	37
2.5	Princípios físico-químicos do tratamento de efluentes	39
2.5.1	Processo de coagulação com sais hidrolisáveis	42
2.5.2	Floculação	42
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
3.1	Materiais	46
3.1.1	Amostras	46
3.1.2	Água, reagentes e equipamentos.....	46
3.1.3	Equipamentos.....	47
3.1.4	Adsorventes.....	47
3.2	Métodos	48
3.2.1	Caracterização do efluente real	48
3.2.2	Estudo do tratamento do efluente líquido através da reação de Fenton	49

3.2.3	Estudo do emprego da adsorção como processo adicional	50
3.2.4	Estudo do efeito do uso de diferentes reagentes para ajuste do pH e do emprego de polímero	52
3.2.5	Análises químicas e ecotoxicológicas	53
4.	RESULTADOS	59
4.1	Caracterização do efluente real	59
4.2	Tratamento do efluente utilizando a reação de Fenton	61
4.3	Estudo do emprego da adsorção como processo adicional	71
4.3.1	Determinação do adsorvente ótimo	71
4.3.2	Determinação do pH ótimo	78
4.3.3	Determinação do tempo de contato ótimo	80
4.4	Estudo do efeito do uso de diferentes reagentes para equalização do potencial hidrogeniônico e do emprego de polímero	83
4.5	Caracterização completa das amostras tratadas pelas diferentes técnicas	88
5.	CONCLUSÕES	94
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	97
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98

1. INTRODUÇÃO

A presença de contaminantes orgânicos em efluentes líquidos, águas superficiais e subterrâneas pode originar-se de solos contaminados, lixiviados de áreas agrícolas, efluentes industriais e vazamentos durante o armazenamento de produtos químicos. A presença destes compostos orgânicos na água representa séria ameaça à saúde pública, pois muitos são tóxicos, perturbadores do sistema endócrino, mutagênicos ou potencialmente cancerígenos para os seres humanos, animais e vida aquática em geral. Muitos poluentes orgânicos são considerados tóxicos e prejudiciais, mesmo quando presentes em concentrações muito pequenas. Além disso, a concentração de substâncias químicas em efluente deve ser mantida a um nível mínimo, a fim de cumprir as leis ambientais. Consequentemente, a necessidade de tratamentos eficientes é indispensável (Babuponnusami e Muthukumar, 2014).

No caso de efluentes contendo corantes orgânicos, os métodos tradicionalmente empregados para o tratamento são a oxidação química e a adsorção.

As tecnologias de oxidação podem ser classificadas em oxidação química (uso de cloro, peróxido de hidrogênio e ozônio) e processos oxidativos avançados – POA's (geração do radical hidroxila). Processos oxidativos têm o potencial para degradar parcial ou totalmente produtos químicos tóxicos, bio-compostos refratários, pesticidas, dentre outros, em condições normais de temperatura e pressão (Gogate e Pandit, 2004).

O processo Fenton é um POA que pode ser de forma eficaz utilizado na degradação de poluentes orgânicos em meio aquoso através da geração de radicais hidroxila por decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio usando o íon ferroso como catalisador. Após o tempo necessário para oxidação dos poluentes, é necessário o ajuste do pH da faixa ácida para neutra/alcalina para a remoção do ferro residual por precipitação. Caso essa etapa não seja conduzida, o efluente tratado apresentará uma alta quantidade desse elemento, podendo exceder os limites legais de lançamento.

A adsorção em sólidos sorventes tem grande significado na área ambiental, já que esse processo permite remover de forma efetiva os poluentes de fluxos gasosos e líquidos. Devido ao alto grau de purificação que pode ser atingido, a adsorção é muito utilizada no final da sequência do tratamento de efluentes. Carvão ativado tem sido tradicionalmente aplicado para a remoção de odor, gosto e coloração causados pela presença de elementos traço. A alta capacidade de sorção desse sólido, assim como a sua versatilidade, tem expandido seu campo

de utilização em tratamento de efluentes, incluindo na remoção de corantes indesejáveis em águas residuárias (Bailey et al., 1999; Iqbal e Ashiq, 2007).

Poucos estudos exploraram a aplicação conjunta das técnicas Fenton e adsorção. Pode-se citar os estudos desenvolvidos por Wang et al. (2014) e Chang et al. (2009). Wang et al. (2014) utilizaram fibras de carvão ativado atuando como adsorventes e catalisador para reação de Fenton para tratar efluentes contendo corantes. Chang et al. (2009) avaliou a aplicação da reação de Fenton seguida por adsorção com cinza volante para remoção de Rodamina B da água.

Outra questão que merece atenção é o fato de que o processo Fenton descolore eficientemente efluentes contendo corantes orgânicos, porém a decomposição da molécula do corante é parcial (Secco, 2015; Pizzolato et al., 2002; Machado et al., 2012). Assim, a integração do processo Fenton com a adsorção pode ampliar os níveis de eficiência em termos de remoção de carbono orgânico total e parâmetros ecotoxicológicos. Ainda, a remoção do adsorvente pode ser beneficiada pela presença de hidróxido de ferro residual da reação de Fenton, que promoverá a agregação das partículas do adsorvente por coagulação. A presença de polímeros floculantes poderá auxiliar nesta etapa, proporcionando a formação de flocos de adsorvente e hidróxido de ferro, com maiores taxas de sedimentação.

Neste trabalho, pretende-se aplicar tais conceitos em um grave problema ambiental na cadeia produtiva de ágatas do Estado do Rio Grande do Sul. As reservas geológicas de geodos de ágata formados no Grupo Serra Geral conferem ao Estado do Rio Grande do Sul o posto de maior produtor mundial desse mineral (Hartmann, 2010). A ágata apresenta naturalmente diversas colorações naturais. No entanto, geralmente é submetida a processos de tingimento para agregação de valor ao produto. Entre os corantes orgânicos, aquele que confere a cor rosa avermelhada às ágatas é conhecido como Rodamina B. Trata-se de uma substância sólida que pode ser facilmente solubilizada tanto em água quanto em etanol, não necessitando de grandes quantidades para conferir uma coloração forte e vibrante à solução.

De acordo com Carissimi e Schneider (2010) e Rodrigues (2015), o efluente da lavagem contendo corante pode apresentar concentrações de 20 a 2000 mg.L⁻¹ de Rodamina B, alto Carbono Orgânico Total (COT), alta DQO, elevada coloração, além de significativa ecotoxicidade e baixo pH.

As características do efluente indicam que o tratamento de efluente deve: (a) remover a cor; (b) diminuir a carga orgânica; e (c) reduzir a ecotoxicidade. Precisa contemplar processos que sejam capazes de remover a carga orgânica solúvel, o que poderia ser feito por

processos oxidativos, adsorção e/ou biológicos (Metcalf e Eddy, 2003). Contudo, processos biológicos são impeditivos pela baixa relação DBO/DQO e a carga de poluentes é muito elevada para ser tratado inicialmente por adsorção. A conjugação de processos de oxidação química com adsorção podem apresentar diversas vantagens no tratamento de efluentes contendo altas concentrações de corantes orgânicos, como é o caso dos efluentes gerados na indústria das ágatas.

Assim, em termos de concepção, estabeleceu-se a hipótese de tratamento como uma etapa inicial baseada em processo oxidativo e uma etapa posterior baseada em adsorção. Considerando que o uso de hipoclorito de sódio, reagente atualmente utilizado para o tratamento, apresenta um baixo desempenho e forma organoclorados (Pizzolato et al., 2002) e que a ozonização apresenta resultados parciais (Machado et al., 2012) e forma precipitados (estudos preliminares), decidiu-se empregar o Processo Fenton, um processo oxidativo avançado, baseado no radical hidroxila, que apresenta as propriedades mistas de oxidação/coagulação. A adsorção auxiliaria na remoção das moléculas do corante que não foram oxidadas pelo processo Fenton e dos produtos intermediários da degradação da Rodamina B.

Essa associação entre os processos pode permitir uma maior eficiência de remoção de poluentes. No processo Fenton, estudou-se detalhadamente a concentração de reagentes e a geração de lodo. No processo de adsorção, investigou-se a dosagem, pH e tempo de contato dos adsorventes carvão ativado em pó (CAP), carvão ativado granulado (CAG) e cinzas de cascas de arroz (CCA). Optou-se pelos adsorventes carvão ativado e cinza de casca de arroz uma vez que o primeiro é um adsorvente clássico e o segundo um resíduo industrial amplamente gerado no estado do Rio Grande do Sul e que tem recebido atualmente um grande foco devido às suas propriedades de adsorção (Ahmaruzzaman e Gupta, 2011). Por fim, procurou-se adequar a melhor concepção para integração de ambos os processos. A qualidade do efluente final foi monitorada com ênfase na carga orgânica, tensão superficial, cor e ecotoxicidade, no intuito de obtenção de uma água tratada com menor potencial poluidor. Outro aspecto investigado foi a questão do nitrogênio presente na molécula da Rodamina B, no que diz respeito a sua transformação, mineralização e remoção em cada etapa do processo.

Portanto, o objetivo geral desta tese foi investigar o emprego da reação de Fenton combinada com a adsorção para o tratamento do efluente líquido contendo o corante orgânico Rodamina B gerado no tingimento de ágatas.

Os objetivos específicos são:

- i. Definir as concentrações típicas do corante Rodamina B e de etanol presentes no efluente industrial;
- ii. Determinar a condição ótima de reagentes para o tratamento do efluente real através da reação de Fenton e avaliar a eficiência do tratamento;
- iii. Avaliar a utilização de carvão ativado em pó, carvão ativado granulado e cinza de casca de arroz como adsorventes para remoção de poluentes não degradados através da reação de Fenton;
- iv. Determinar as melhores condições de concentração de adsorvente, de pH e de tempo de contato para utilização do adsorvente;
- v. Integrar os processos Fenton e adsorção visando máxima eficiência e praticidade;
- vi. Avaliar a qualidade do efluente final em termos de carga orgânica, tensão superficial, cor, ecotoxicidade e nitrogênio (em todas suas formas).
- vii. Avaliar a utilização de diferentes reagentes (NaOH e o Ca(OH)_2) para ajuste do pH com o intuito de reduzir a quantidade de sulfato no efluente tratado e, consequentemente, reduzir sua ecotoxicidade.

O trabalho está limitado às condições inerentes ao setor de tingimento de ágatas da região de Soledade (RS). Efluentes reais contendo Rodamina B podem apresentar composição bastante diversa em função das variações de processos, mão-de-obra, água e outros insumos entre diversas empresas e mesmo dentro de uma única empresa. O estudo foi conduzido com amostras de efluentes do tingimento de ágatas fornecidas pelo Centro Tecnológico de Pedras, Gemas e Jóias do Rio Grande do Sul de forma representativa ao perfil tecnológico do setor no período de 2013-2017.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica desta tese versará sobre o beneficiamento de ágatas, a geração de efluentes líquidos e sobre o estado da arte em relação aos processos aplicados no tratamento de efluentes contendo o corante Rodamina B. Abordará também os fundamentos dos processos Fenton, adsorção e coagulação/floculação.

2.1 ÁGATAS: MINERALOGIA, HISTÓRICO, BENEFICIAMENTO E A GERAÇÃO DE RESÍDUOS

Ágatas são minerais fascinantes em função de seu amplo espectro de cores e formas. Caracteriza-se pela diversidade de cores, geralmente dispostas em faixas paralelas, não concêntricas, mostrando a cristalização ou deposição em vesículas e com aspecto zonado. São geralmente quartzo na forma de calcedônia, uma variedade criptocristalina de quartzo. Em alguns casos, pode ser formada por uma mistura de polimorfos de SiO_2 e outras variedades morfológicas de quartzo (Gotze et al., 2001). Ágatas são encontradas em vários locais do mundo, tanto em ambientes sedimentares, metamórficos como ígneos. Muitas vezes suportam por mais tempo o intemperismo por serem mais resistentes à erosão do que as rochas que a circundam (Moxon, 2002).

Os primeiros indícios de trabalhos com ágatas vêm da Mesopotâmia, onde ornamentos e ferramentas foram recuperados. O mais conhecido é uma cabeça de machado de ágata com escrita cuneiforme ao lado, datado do terceiro milênio AC (Hadley, 1990). A área de Idar-Oberstein, na Alemanha, pode ser o mais antigo centro de corte da gema no mundo. Esta região (conhecida como Hidera) forneceu ágata cortada e polida para os gregos e romanos e permaneceu como um importante centro para a escultura e polimento de ágata durante a Idade Média e Eras Modernas (Wild, 1991). O conhecimento desenvolvido neste local foi trazido para a América do Sul no início do século XX por um artesão alemão, o que permitiu o desenvolvimento da indústria da ágata no Sul do Brasil e Uruguai (Knecht, 1957). Atualmente, Brasil e Uruguai se destacam no mercado gemológico internacional como os principais fornecedores de ágata em estado bruto. As pedras são beneficiadas em centenas de micro e pequenas empresas nestes países em também em outros locais do mundo (Techera et al, 2007; Hartmann, 2010).

As utilizações das ágatas exploraram a sua dureza, capacidade de obter uma superfície com acabamento altamente polido, resistência ao ataque químico bem como sua beleza natural ou após o tingimento. Dentre os possíveis usos, podem-se citar:

- rolamentos para balanças de laboratório e pêndulos de precisão;
- almofarizes e pilões;
- bolas para moinhos;
- joias e adornos diversos; e
- artefatos artesanais em geral.

O beneficiamento de ágatas é composto por uma sequência de operações onde se produz peças em forma de placas e/ou de seixos rolados. A sequência de operações unitárias empregadas nas indústrias do Rio Grande do Sul é resumida no fluxograma apresentado na Figura 1, indicando também os principais resíduos sólidos e efluentes líquidos gerados. Um conjunto de imagens ilustrando as etapas de extração dos geodos (fotos “a” e “b”), tingimento e lavagem das peças (fotos “c” e “d”) e resíduos sólidos gerados (fotos “e” e “f”) é apresentado na Figura 2.

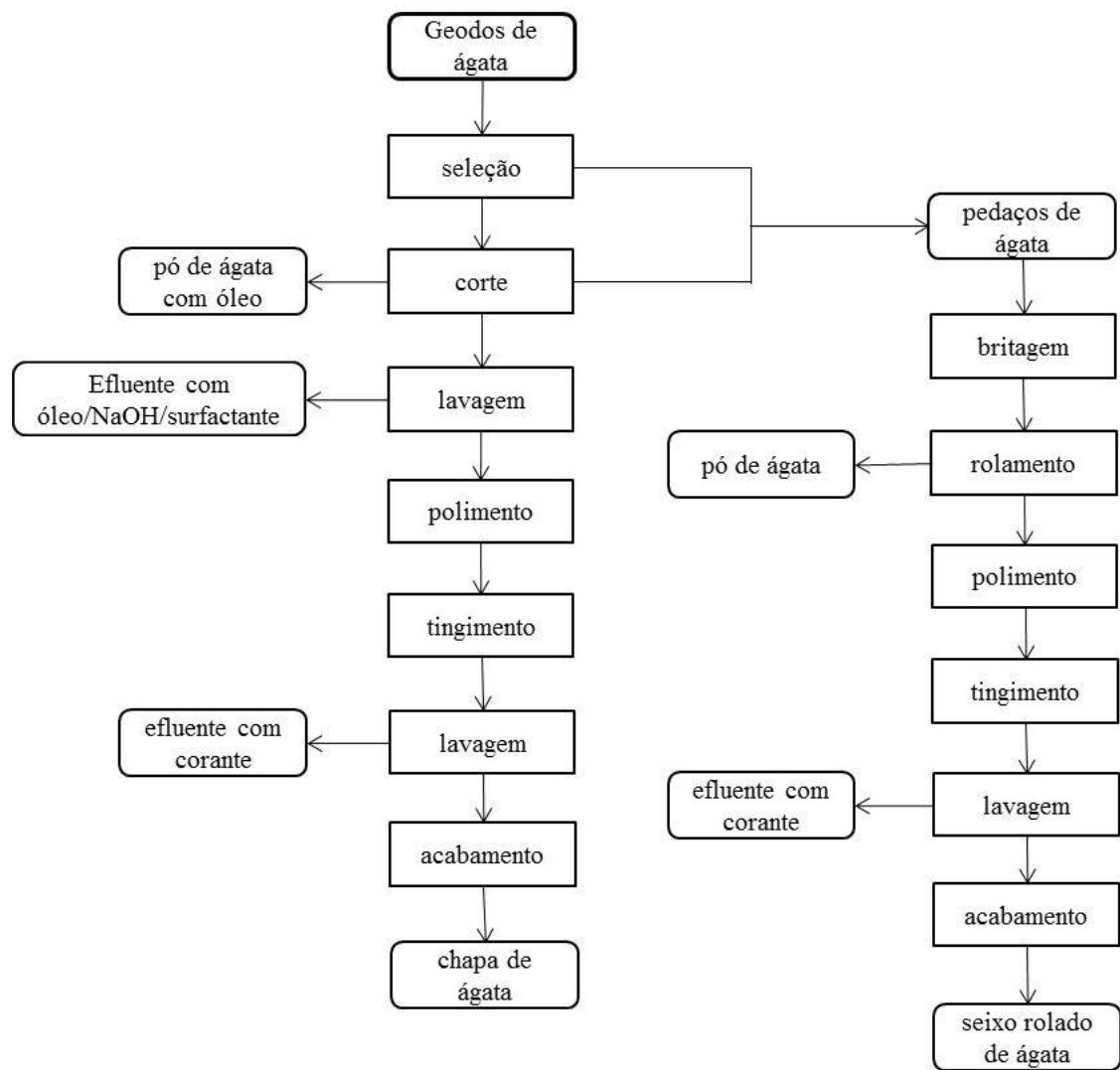


Figura 1 - Fluxograma das operações unitárias empregadas no beneficiamento das ágatas e os resíduos sólidos e líquidos gerados.



Figura 2 - Imagens ilustrando diferentes etapas do beneficiamento das ágatas.

As imagens “a” e “b” mostram a extração dos geodos, “c” e “d” as etapas de corte e polimento das pedras e “e” o processo de tingimento.

Após a seleção dos geodos, o corte é o primeiro passo no processamento das ágatas. É realizado com serras diamantadas, movidas à energia elétrica. Óleo diesel ou naval é aplicado sobre as pedras para o arrefecimento e lubrificação. O interior das máquinas acumula fragmentos finos de ágata resultantes do processo de corte. Periodicamente, é necessário limpar as máquinas, dando origem ao resíduo pó de ágata com óleo.

As placas de ágata são lavadas (primeiro procedimento de lavagem) para remover o óleo, que pode prejudicar o processo de tingimento subsequente; detergentes especiais e soda são normalmente utilizados. A água de lavagem resulta em um efluente contendo fragmentos finos de ágata, óleo e tensoativos, que é tratado em um separador água/óleo. Também é necessário lixar as placas para remover o solo impregnado nos poros da superfície.

O tingimento é realizado por processos inorgânicos ou orgânicos, e os procedimentos estão descritos na

Tabela 1. Amostras de placas de ágata tingidas em cores diferentes no Estado do Rio Grande do Sul são mostradas na Figura 3. As cores produzidas com pigmentos inorgânicos são: verde (óxido de cromo), vermelho (óxido de ferro), azul (cianeto de potássio) e preto (açúcar queimado). As cores produzidas com corantes orgânicos são: roxo (Cristal Violeta), verde (Cristal Violeta), rosa (Rodamina B) e vermelho (Rodamina B e Laranja Básico) (Bosi, 1999; Sampaio e Tubino, 1999; Carissimi et al, 2000; Silva et al, 2007). Processos similares para essas e outras cores também são empregados em outras partes do mundo. Yazdi et al. (2016) relata técnicas de tingimento inorgânico de ágatas com base em 15 processos diferentes para as cores azul, amarelo e verde no Irã.

O tingimento de ágatas em cores exóticas obtidos com corantes orgânicos vem ganhando popularidade, dada a sua aceitação no mercado externo, principalmente nos Estados Unidos, Japão e China, e pelo fato de que os processos de produção são mais simples (Silva et al., 2007). No entanto, os efluentes das águas de lavagem apresentam uma elevada carga orgânica e cor intensa devido à aplicação dos corantes Verde Brilhante, Cristal Violeta, Rodamina B e Laranja Básico. A água utilizada para lavar as pedras dá origem ao efluente líquido contendo corantes.

Tabela 1 - Processos de tingimento das ágatas (adaptado de Silva et al., 2007).

Tipo	Cor	Processo
Processos clássicos (Inorgânico)	Verde	Imersão em uma solução aquosa de ácido crômico e cloreto de amônia. Após, procede-se a queima em temperatura de 150 a 300 °C.
	Vermelho	Imersão em uma solução aquosa de ácido nítrico, perclorato de ferro e sucata de ferro. Após, procede-se a queima em temperatura de 150 a 240 °C.
	Azul	Imersão em uma solução aquosa contendo ferrocianeto de potássio. Posteriormente, coloca-se em um banho de ácido sulfúrico comercial fervente.
	Preto	Imersão em uma calda aquecida de açúcar seguido de um banho de ácido sulfúrico fervente. Após, levam-se as peças à mufla para queima em temperaturas entre 150 a 200 °C.
Tingimento com anilinas (Orgânico)	Verde	Imersão em uma solução alcoólica do corante Verde Brilhante.
	Vermelho	Imersão em uma solução alcoólica de uma mistura dos corantes Rodamina B e Laranja Básico.
	Rosa	Imersão em uma solução alcoólica do corante Rodamina B.
	Roxo	Imersão em uma solução alcoólica do corante Cristal Violeta.



Figura 3 - Chapas de ágatas: natural (a); tingido com sais inorgânicos na cor vermelha (b), azul (c) e verde (d); e tingidos com corantes orgânicos em vermelho (e), roxo (f), rosa (g), e verde (h).

Polimento e corte são as etapas finais na lapidação das placas de ágata. Peças de ágata não úteis para a produção de placas, tais como as extremidades laterais são britadas e roladas para a fabricação de pedras em forma de seixo. O acabamento final e tingimento dos seixos são realizados através de procedimentos iguais ou semelhantes aos descritos para as placas de ágatas. No entanto, na linha de processo dos pedaços de ágata, a etapa de abrasão produz o resíduo pó de ágata, mas neste caso sem óleo.

De acordo com Carissimi e Schneider (2010), as operações de tingimento são as grandes responsáveis pela geração de poluentes. Entretanto, as águas residuárias das operações de lavagem dos geodos brutos e das placas após as operações de corte também contribuem. Assim, os efluentes gerados, quando misturados, apresentam em sua composição metais, óleos, surfactantes e corantes orgânicos.

Tipicamente, no tratamento convencional, todos os fluxos gerados (aproximadamente $18 \text{ m}^3/\text{mês}$) são misturados e o processo de tratamento empregado pelas indústrias do setor é realizado em batelada por meio de técnicas físico-químicas. Basicamente, consiste em conduzir o efluente a um tanque, onde se faz a redução do Cr (VI) a Cr (III) em pH 2,5-3,0 com metabissulfito de sódio e, em seguida, realiza-se a oxidação do cianeto em pH 10-11 com hipoclorito de sódio. O líquido, então, é levado a um sedimentador para separação dos

hidróxidos metálicos e do óleo livre, conforme esquema da Figura 4 (Carissimi e Schneider, 2010).

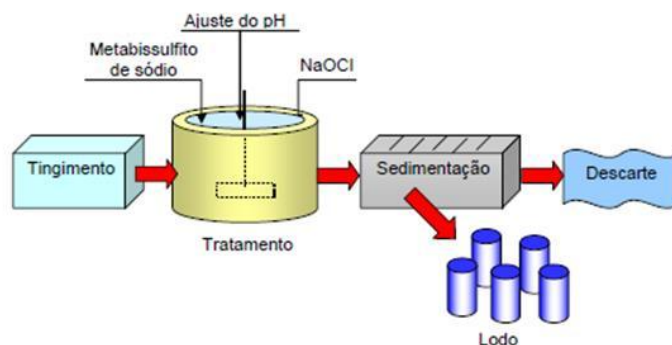


Figura 4 - Processo convencional de tratamento do efluente gerado da coloração inorgânica.

Entretanto, de acordo com Carissimi e Schneider (2010), sobre esta prática podem-se fazer as seguintes considerações:

- há carência de informações e de apoio técnico para a determinação da concentração de poluentes no sistema e, logo, no cálculo das dosagens dos reagentes;
- a mistura dos fluxos acarreta em um consumo exagerado de reagentes e na produção de resíduo sólido;
- provavelmente, há a liberação de HCN no sistema;
- a remoção do óleo é problemática;
- não é empregado nenhum processo de desaguamento do lodo; e
- o processo não prevê a remoção de agentes orgânicos como açúcar e anilinas, sendo necessário desenvolver um layout adequado para remoção de tais compostos.

No caso específico dos corantes orgânicos, o tingimento é feito em galões de plástico, onde as pedras são colocadas em soluções de etanol (aproximadamente 20 g de corante para 1 litro de etanol). Depois de um período de três dias as pedras são removidas da solução de etanol e lavadas na água utilizando detergentes. Os efluentes líquidos contendo corantes são gerados nessa etapa do processamento das ágatas (ver Figura 1).

Alguns estudos de tratamento de efluentes líquidos contendo corantes orgânicos do tingimento de ágatas foram desenvolvidos. Os trabalhos desenvolvidos por Carissimi et al.

(2000), Pizzolato et al. (2002), Barros et al. (2006), Machado et al. (2012) e Rodrigues (2015) devem ser destacados devido a sua contribuição para a presente pesquisa.

Carissimi et al. (2000) e Pizzolato et al. (2002) avaliaram a oxidação de efluentes contendo os corantes Rodamina B, Verde Brilhante e Violeta Cristal utilizando o mesmo reagente utilizado pelas indústrias produtoras de ágatas (hipoclorito de sódio - NaClO). Foi verificado que diversos compostos são formados devido a não mineralização dos corantes, incluindo organoclorados. Barros et al. (2006) investigou o emprego da reação de Fenton no tratamento do efluente industrial confirmou a presença de outros compostos residuais decorrentes da oxidação dos corantes Rodamina B, Verde Brilhante e Violeta Cristal, tais como xileno, hidrocarbonetos, compostos fenólicos e fenol nitrogenado. Machado et al. (2012) utilizou as técnicas de ozonização (O_3), radiação ultravioleta (UV) e O_3 /UV para degradação de efluente industrial com o corante Rodamina B. O estudo mostra que na melhor condição de descolorimento (O_3), o efluente tratado ainda apresenta ecotoxicidade, evidenciando que os processos de tratamento empregados também são passíveis de gerar compostos tóxicos, mesmo após a remoção da cor. Rodrigues (2015) obteve ótimos resultados de remoção de cor empregando a reação de Fenton. Realizou também um estudo preliminar com o uso de carvão ativado após a Reação de Fenton, com resultados promissores. Concluiu que o carvão ativado apresenta-se como uma alternativa para remover totalmente a cor do efluente, pois a reação de Fenton, por si só, não foi capaz de promover a descoloração completa, sugerindo estudos futuros mais detalhados.

No entanto, existem outras questões relevantes no tratamento de efluentes contendo corantes orgânicos gerados na fabricação de ágatas que não foram abordadas ou que merecem um detalhamento nos estudos citados, as quais:

- a análise de COT, que permite avaliar o grau de mineralização do corante;
- determinação do teor de etanol no efluente, considerando que esse composto está presente nos efluentes gerados e é capaz de aumentar o seu potencial poluidor;
- mapeamento da degradação do nitrogênio proveniente da Rodamina B; e
- análises ecotoxicológicas em cada uma das etapas do tratamento, que permitem avaliar a suas respectivas eficiências.

2.2 TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO O CORANTE RODAMINA B

Há algumas décadas, a seleção, aplicação e uso de corantes não levava em consideração o seu impacto ambiental. Até mesmo a composição química de metade dos corantes utilizados na indústria era desconhecida. Nos últimos anos, porém, mais informações sobre as consequências ambientais da sua utilização tornaram-se disponíveis e os fabricantes, usuários e os órgãos ambientais estão tomando ações para tratar os efluentes líquidos contendo corantes (Gupta e Suhas, 2009).

A Rodamina faz parte de uma família de compostos orgânicos, corantes chamados fluoronas, cuja fórmula molecular é $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ e peso molecular de $479,02 \text{ g.mol}^{-1}$. A Rodamina B possui coloração rosa avermelhado, é solúvel em água, metanol e etanol e sua fórmula química é apresentada na Figura 5. Seu principal uso é como corante e é empregada como traçador para determinação de vazão e direção de fluxos d'água (Costa, 2007), no tingimento de tecidos (Farag e Yahia, 2011) e no tingimento de pedras (Silva et al., 2007).

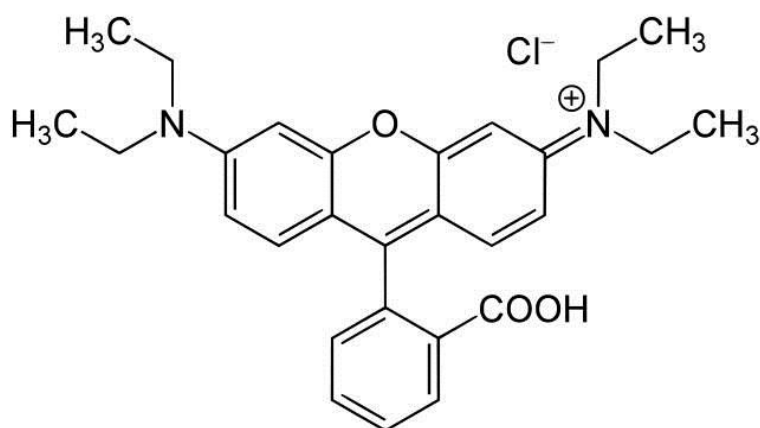


Figura 5 - Fórmula química da Rodamina B.

Diversas técnicas têm sido utilizadas no tratamento de efluentes líquidos contendo corantes, incluindo a Rodamina B. A Figura 6 apresenta um resumo dos principais métodos aplicados, que incluem processos físico-químicos, químicos, oxidativos avançados, de decomposição enzimática e eletroquímicos.

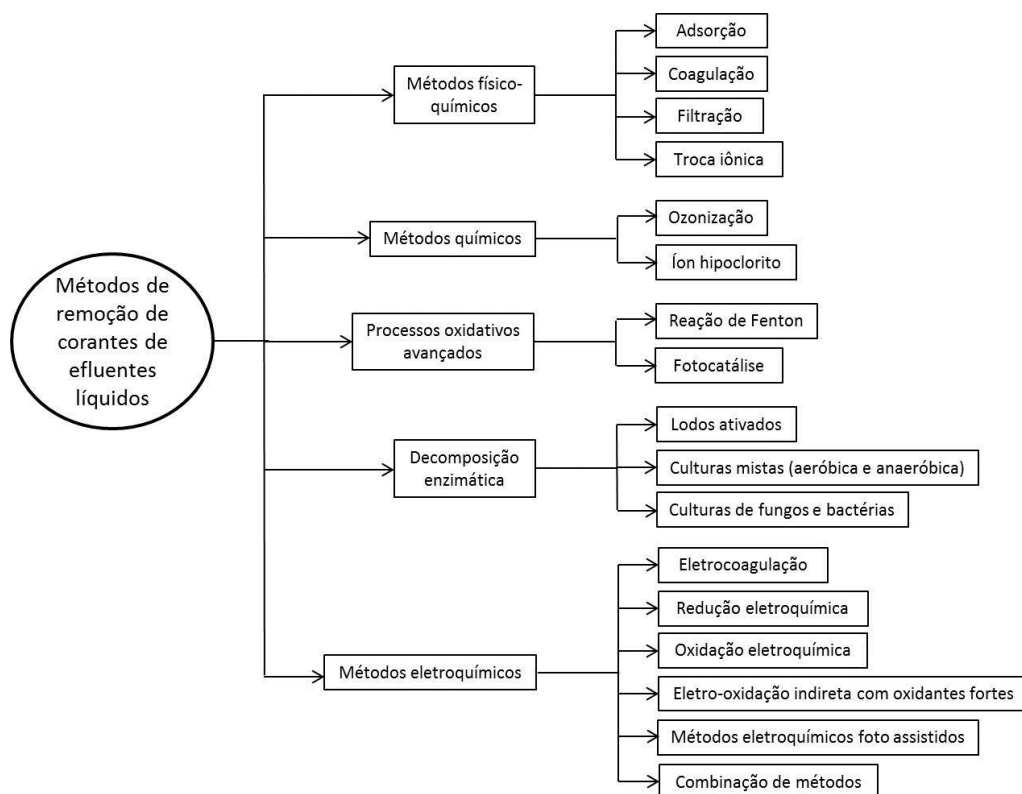


Figura 6 - Principais métodos aplicados para a remoção de corantes orgânicos a partir de águas residuais (adaptado de Brillas e Martínez-Huitle, 2015).

De acordo com Babuponnusami e Muthukumar (2014), processos oxidativos avançados são processos alternativos de tratamento de efluentes e são capazes de degradar compostos orgânicos. Tais processos envolvem a geração de radicais hidroxila numa quantidade suficiente para purificar a água. Os radicais de hidroxila são espécies extremamente reativas que atacam a maior parte das moléculas orgânicas com constantes de velocidade geralmente na ordem de $10^6 - 10^9 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$. A versatilidade dos processos oxidativos avançados é reforçada pelo fato de que há diferentes maneiras para a produção do radical hidroxila, permitindo assim uma melhor conformidade com os requisitos específicos de tratamento de cada situação em particular. O radical hidroxila é o segundo oxidante mais forte, precedido pelo flúor, e reage 106-1012 vezes mais rápido do que o ozônio de acordo com o substrato a ser degradado.

A geração de águas com concentrações residuais de Rodamina B, associado ao seu caráter tóxico, a torna alvo de investigação na área de tratamento de efluentes líquidos. A Tabela 2 apresenta uma revisão dos processos utilizados para o tratamento de soluções aquosas contendo Rodamina B.

Tabela 2 - Processos empregados no tratamento de efluentes reais e soluções sintéticas de Rodamina B e as concentrações estudadas.

Referência	Substrato	Processo de tratamento utilizado	Concentração de Rodamina B (mg.L ⁻¹)
Sivakumar et al., 2001	Sintético	Ultrassom	10
Byrappa et al., 2006	Real - efluente têxtil	Degradação fotocatalítica	-
AlHamed et al., 2009	Sintético	UV/H ₂ O ₂	0,05 - 76,64
Merouai et al., 2010	Sintético	Degradação sonoquímica	5
Mishra e Gogate, 2010	Sintético	Cavitação hidrodinâmica com aditivos	10
Cuiping et al., 2011	Sintético	O ₃ , UV/O ₃ , US/O ₃	50 - 200
Hou et al., 2011	Sintético	Fenton heterogêneo	47,9
Liu et al., 2012	Sintético	Foto-Fenton	10
Machado et al., 2012	Real - efluente de tingimento de ágata	O ₃ , UV e O ₃ /UV	-
Chen et al., 2013	Sintético	Foto-Fenton	50
Rodrigues, 2015	Real - efluente de tingimento de ágata	Fenton e adsorção	1.625
Secco, 2015	Sintético	UV, H ₂ O ₂ , UV/H ₂ O ₂ , Fenton, Foto-Fenton	20
Gao et al., 2015	Sintético	Foto-Fenton	80
Liu et al., 2015	Sintético	Adsorção, utilizando grafeno	8 - 512
Li et al., 2015	Sintético	Adsorção, utilizando polioxometalato	10 - 35
da Silva Lacerda et al., 2015	Sintético	Adsorção, utilizando carvão ativado obtido de resíduos lignocelulósicos	65 - 140
Motahari et al., 2015	Sintético	Adsorção, utilizando nanopartículas de NiO	10
Hayeeye et al., 2017	Sintético	Adsorção, utilizando mistura de gelatina e carvão ativado	50 - 550

Um fato importante que pode ser observado é que poucos trabalhos reportam o tratamento de efluentes reais contendo Rodamina B, sendo as investigações geralmente efetuadas com soluções aquosas sintéticas.

Outra questão que se verifica refere-se às concentrações das soluções. Nos estudos listados na Tabela 2 que empregaram soluções sintéticas, foram utilizadas concentrações no intervalo de 0,05 a 500 mg.L⁻¹. No caso dos efluentes gerados na região de Soledade, a concentração de Rodamina B pode ultrapassar 2.000 mg.L⁻¹, além de conter outros contaminantes como etanol e surfactantes.

2.3 REAÇÃO DE FENTON

A reação de Fenton foi descoberta por H.J.H. Fenton em 1894, quando constatou que o H₂O₂ pode ser ativado por sais ferrosos (Fe²⁺) para oxidar o ácido tartárico (Fenton, 1894). O

processo Fenton engloba reações de peróxidos (geralmente peróxido de hidrogênio - H_2O_2), com os íons de ferro, para formar espécies de oxigênio ativo que oxidam compostos orgânicos ou inorgânicos. A importância das reações envolvendo o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) tem sido reconhecida nas últimas décadas e mais de 1700 constantes de velocidade para as reações de $\bullet\text{OH}$ com compostos orgânicos e inorgânicos em solução aquosa foram tabulados (Buxton et al, 1988). A reação de Fenton tem sido muito estudada e, em muitos casos, eficientemente utilizada em tratamento de águas residuais para a degradação de substâncias orgânicas (Neyens e Baeyens, 2003; Bautista et al., 2008).

De acordo com Babuponnusami e Muthukumar (2014), o mecanismo de Fenton tradicionalmente aceito é representado pelas Equações 1 a 9 e suas velocidades de reação estão bem documentadas na literatura. A Equação 1 é reconhecida como a reação de Fenton e baseia-se na oxidação de íons de ferro ferroso para ferro férrico para decompor o H_2O_2 em radicais hidroxila. Geralmente é considerada como o centro da química de Fenton.



Contudo, outras reações devem ser consideradas para se compreender todo o processo.

Os íons férricos gerados podem ser reduzidos pelo excesso de peróxido de hidrogênio para formar novamente íon ferroso (Fe^{2+}) e radicais hidroperoxila ($\bullet\text{O}_2\text{H}$), como mostrado na Equação 2. Esta reação é mais lenta do que a reação de Fenton e permite a regeneração do Fe^{2+} em um mecanismo cíclico eficaz. Os radicais hidroperoxila também podem atacar os contaminantes orgânicos, mas são menos oxidantes do que os radicais hidroxila. É importante destacar que o ferro adicionado em pequena quantidade atua como um catalisador enquanto que o H_2O_2 é continuamente consumido para a produção de radicais hidroxila.



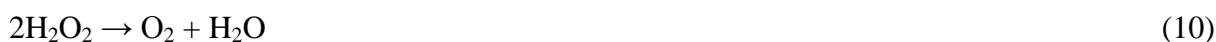
Também coexistem no processo Fenton as seguintes reações:



As Equações 2 a 5 representam passos limitantes na química de Fenton. Através das Equações 2 a 4, o peróxido de hidrogênio é consumido e na Equação 5 o ferro ferroso é regenerado a partir de ferro férrico. As Equações 6 a 9 também ocorrem durante o processo de Fenton e são reações radical-radical ou reação radical-peróxido de hidrogênio:



Na ausência ou na presença de qualquer molécula orgânica a ser oxidada, a decomposição do peróxido de hidrogênio para o oxigênio molecular e água ocorre de acordo com a Equação 10. Esta consome o peróxido e, portanto, gera aumento desnecessário no custo de tratamento (Pignatello et al, 2006):



As Equações 1 a 9 demonstram que o processo Fenton segue um mecanismo complexo. A produção dos radicais hidroxila ocorre através da reação inicial (Equação 1). No entanto, radicais hidroxila podem reagir com íons ferrosos (Equação 3), com peróxido de hidrogênio (Equação 7), com radicais hidroperoxil (Equação 9), e/ou podem ainda reagir com os próprios radicais hidroxila (Equação 6). As reações apresentadas indicam que o peróxido de hidrogênio pode atuar tanto como gerador de radicais (Equação 1) quanto como consumidor (Equação 7).

De acordo com Bautista et al. (2008), o processo Fenton já foi empregado com sucesso para tratar diferentes efluentes industriais, incluindo efluentes da indústria têxtil, de papel e celulose, farmacêutica, de corantes, de processamento de cortiça, de azeite de oliva e do petróleo. Informações detalhadas sobre o processo Fenton e suas variações e a diversidade de aplicações podem ser verificadas nas revisões de Babuponnusami e Muthukumar (2014) e Wang et al. (2016).

2.4 ADSORÇÃO

A adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorbato) de uma fase fluida (adsortivo) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). No processo de adsorção as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente (Ruthven, 1984).

O processo de adsorção é classificado em dois tipos: adsorção física e química. A adsorção física envolve forças intermoleculares fracas como as de van der Waals e pode haver a formação de camadas moleculares sobrepostas (multicamadas). O processo pode ser reversível, de modo que as alterações dos parâmetros de temperatura e pressão podem facilitar a remoção do composto adsorvido. A adsorção química é caracterizada por interações mais fortes, em nível de reações químicas, e forma somente uma camada molecular (monocamada) sobre o sólido (Schmal, 2011). A Tabela 3 apresenta as diferenças entre a adsorção física e química.

Tabela 3 - Diferenças entre a adsorção física e química.

Adsorção física	Adsorção química
Não específico	Altamente específico
Sensível à temperatura	-
Ocorre por interações intermoleculares	Ocorre por meio de ligações químicas
A taxa é limitada pela transferência de massa, pois não existe barreira de energia de ativação	A taxa está associada à cinética química e também à transferência de massa
Monocamada ou múltiplas camadas	Monocamada na superfície do sólido
Baixa variação de entalpia de adsorção	Alta variação de entalpia de adsorção

Fonte: Ruthven (1984)

Existem fatores que influenciam o processo de adsorção como a estrutura, área superficial e natureza do sólido, solubilidade do soluto e parâmetros como temperatura e pH, que podem facilitar ou prejudicar a adsorção (Ruthven, 1984). Portanto, para caracterizar a efetividade de adsorção de diferentes tipos de adsorventes, necessita-se de dados de equilíbrio e cinéticos (Sonai, 2012).

2.4.1 Isotermas de adsorção

Na adsorção, a força motriz do processo é o desequilíbrio entre a concentração do soluto adsorvido na fase sólida e a concentração do soluto na fase fluida. A adsorção somente cessa a partir do momento em que houver um equilíbrio entre as concentrações dessas duas fases. Esse equilíbrio, então, indica a capacidade de adsorção do adsorvente utilizado ou sua afinidade com relação ao soluto. A partir dessas informações podem-se estudar condições de equilíbrio para diversas concentrações iniciais do adsorbato, em diferentes temperaturas, com a presença de sais ou outras substâncias e, assim, obter curvas de concentração de equilíbrio por capacidade de adsorção denominadas isotermas de adsorção (Mckay, 1996; Radecki, 1999; Broadbent, 2001).

A obtenção de dados de equilíbrio permite compreender a eficácia da purificação na relação entre adsorvente e adsorbato, o nível de saturação em que o adsorvente pode alcançar naquele sistema, informações sobre como a adsorção pode ser melhorada e a viabilidade técnica do processo (Kumar e Sivanesan, 2006).

As isotermas de adsorção podem apresentar diferentes tipos de comportamento que dependem da relação entre o adsorvente e o adsorbato. De forma geral, essas se dividem em dois grandes grupos: as isotermas favoráveis e as desfavoráveis. As favoráveis, ou Tipo I, exibem um formato convexo onde a capacidade de adsorção, ou a concentração do adsorbato na fase sólida, apresenta um acentuado aumento à medida que a concentração de equilíbrio na fase fluida cresce, como pode ser visto na Figura 7 (Devault, 1943; Radecki, 1999; Vilar, 2006).

Por sua vez, as isotermas desfavoráveis, ou Tipo III, possuem um formato côncavo que indica uma pequena taxa de crescimento da capacidade de adsorção à medida que a concentração de equilíbrio na fase fluida aumenta, tornando o processo ineficiente. Por fim, quando a capacidade de adsorção aumenta linearmente em relação à concentração de equilíbrio na fase fluida, a isoterma é chamada linear ou Tipo II (Devault, 1943; Radecki, 1999; Vilar, 2006).

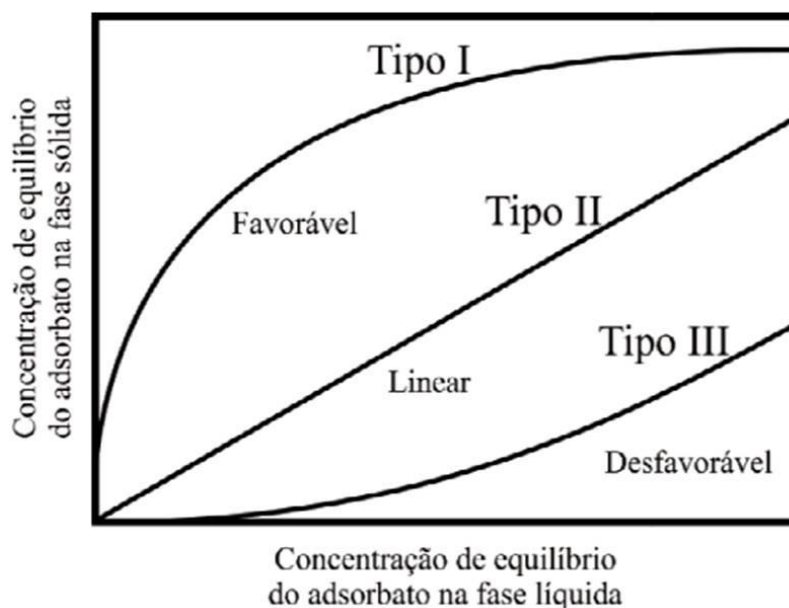


Figura 7 - Representação esquemática de alguns tipos de isoterma.

Para compreender tais comportamentos, foram desenvolvidos diferentes modelos matemáticos com o intuito de descrever os fenômenos que ocorrem na interface sólido/líquido durante o processo de adsorção. Os modelos de equilíbrio mais utilizados para o estudo de adsorção em águas residuais, segundo Foo e Hameed (2010), são os de Langmuir e o de Freundlich. Ao longo dos anos uma variedade de modelos (Brunauer–Emmett–Teller, Redlich–Peterson, Dubinin–Radushkevich, Temkin, Toth, Koble–Corrigan, Sips, Khan, Hill, Flory–Huggins and Radke–Prausnitz isotherm) foram desenvolvidos (Malek e Farooq, 1996)

2.4.2 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir tem sido aplicado com bons resultados em muitos processos de remoção de poluentes além de ser largamente utilizado para descrever processos de adsorção sólido/líquido. As premissas básicas dessa teoria são descritas conforme Ho et al. (2002) descrevem em seu trabalho:

- a) A adsorção ocorre em sítios livres e homogêneos adsorvente;
- b) Apenas uma molécula do soluto ocupa cada sítio e essas não possuem mobilidade;
- c) A adsorção máxima corresponde à saturação da monocamada de moléculas de adsorbato na superfície do adsorvente.

O modelo teórico da isoterma de Langmuir é descrito pela Equação 11.

$$q_e = \frac{q_{ML}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (11)$$

Onde q_e representa a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio, q_{ML} representa a quantidade máxima de soluto adsorvido para a formação da monocamada, C_e a concentração do soluto na fase líquida no equilíbrio e K_L a constante de equilíbrio de Langmuir.

As constantes q_{ML} e K_L são estimadas através da linearização da equação de Langmuir apresentada na Equação 12.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{ML}} + \frac{1}{K_L q_{ML} C_e} \quad (12)$$

2.4.3 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich (1907) foi proposto considerando que a adsorção ocorre em multicamadas com interações entre moléculas adsorvidas. Ou seja, esse modelo não prevê uma condição de saturação, ao contrário, assume que conforme os sítios são preenchidos, menor é a capacidade de adsorção do material. A equação 13 representa o modelo de Freundlich.

$$q_e = K_F C_e^{\left(\frac{1}{n_F}\right)} \quad (13)$$

Onde K_F e n_F são constantes de Freundlich,

As constantes K_F e n são estimadas através da linearização da equação de Freundlich apresentada na Equação 14.

$$\text{Log} q_e = \text{Log} K_F + \frac{1}{n} \text{Log} C_e \quad (14)$$

A desvantagem de usar a isoterma de Freundlich é que em concentrações próximas de zero a sua aplicabilidade é restrita.

2.4.4 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorbato, adsorvente e sistema experimental. Os parâmetros a serem avaliados incluem: pH, temperatura, concentração do adsorbato, tamanho dos poros do adsorvente, tipo de adsorbato e a natureza da etapa limitante de velocidade de adsorção, (Zogorsky et al. 1976).

A sequência de etapas individuais do mecanismo de adsorção em sólidos porosos é a seguinte:

- Transporte das moléculas do fluido para a superfície externa do sólido;
- Movimento das moléculas do fluido através da interface, e adsorção nos sítios superficiais externos;
- Migração das moléculas do fluido nos poros, e;
- Interação das moléculas do fluido com os sítios disponíveis na superfície interna, ligando os poros e espaços capilares do sólido (Clark, 2010).

Nas etapas anteriormente citadas, a primeira etapa pode ser afetada pela concentração do fluido e pelo contato (agitação). Portanto, um aumento da concentração do fluido pode acelerar a difusão de adsorbato da solução para a superfície do sólido. A segunda etapa é dependente da natureza das moléculas do fluido e a terceira etapa é geralmente considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos (Soares, 1998).

Diversos modelos cinéticos podem ser utilizados para descrever a adsorção de um adsorbato sobre um adsorvente. As cinéticas de adsorção são comumente descritas pelos modelos de pseudo-primeira-ordem, de pseudo-segunda-ordem e de difusão intrapartícula para a maioria dos sistemas de adsorção (Chikazawa e Takei, 1997).

Este modelo, criado por Lagergren em 1898, descreve satisfatoriamente, na maioria dos casos, processos em que a etapa determinante da taxa de adsorção precede a difusão superficial. Entretanto, não fornece representação efetiva dos dados em períodos extensos de adsorção. Geralmente é aplicado no estágio inicial do processo. (Caroni, 2009). A forma linear da equação de pseudo-primeira ordem, de acordo com (Ho & McKay, 1999) é dada pela Equação 15:

$$\log_{10}(q_e - q_t) = \log_{10}q_e - k_1 t / 2,303 \quad (15)$$

onde q_e e q_t são as quantidades de adsorbato adsorvidos em (mg.g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente; k_1 é a constante de velocidade de adsorção (min^{-1}). A constante k_1 pode ser determinada pela inclinação da reta do gráfico $\log_{(q_e-q_t)}$ versus t . Esta equação foi a primeira a ser proposta por Lagergren (Ho & McKay, 1999). Esta equação é muito usada para determinar a velocidade de adsorção do soluto em solução líquida.

O modelo de pseudo-segunda foi sugerido por Ho e McKay em 1999 e também é baseado na capacidade de adsorção da fase sólida. Entretanto, diferentemente do modelo de Lagergren, este modelo prevê o comportamento cinético em todo o tempo do processo de adsorção e é coerente com um mecanismo em que a adsorção química é a etapa determinante do processo. O modelo linear de pseudo-segunda ordem pode ser representado pela Equação 16.

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (16)$$

onde k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$), q_e e q_t são as quantidades de corante adsorvida (mg.g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (min). A partir da reta do gráfico de t/q versus t , os valores das constantes k_2 e q_e podem ser determinados.

A constante k_2 é utilizada para calcular a velocidade inicial de adsorção h ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$), para t_0 , conforme a Equação 17:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (17)$$

Quando não é possível obter o mecanismo de processo de adsorção definitivo pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem, adota-se então o modelo da difusão intrapartícula (Bertolini e Fungaro, 2011). Se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorbato varia com a raiz quadrada do tempo (Weber e Morris, 1963). Desta forma, o coeficiente de difusão intrapartícula (k_{dif}) pode ser definido pela Equação 18:

$$q_t = k_{dif} t^{1/2} + C \quad (18)$$

onde q_t é a quantidade de corante adsorvida (mg.g^{-1}), t é o tempo de contato (min) e C é uma constante relacionada com a resistência à difusão (mg.g^{-1}) e k_{dif} ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0.5}$) é o coeficiente de difusão intrapartícula e pode ser obtido a partir da inclinação da reta e o valor de C da intersecção da curva do gráfico q_t versus $t^{1/2}$. Os gráficos da difusão intrapartícula podem apresentar uma multi linearidade, indicando que duas ou mais etapas estão limitando o processo de adsorção. De acordo com Chen et al. (2003), a primeira etapa é a adsorção instantânea ou adsorção na superfície externa. A segunda etapa é o estágio de adsorção gradual onde a difusão dentro da partícula é a etapa limitante. A terceira etapa é o estágio de equilíbrio final, onde a difusão dentro da partícula começa a diminuir, devido a concentrações extremamente baixas do adsorbato na solução. A dependência matemática é obtida considerando um processo de difusão em geometria cilíndrica ou esférica, e difusão convectiva na solução do adsorbato. É assumido que a resistência à transferência de massa externa é significativa apenas no início do processo.

Pela equação de Elovich é possível descrever a quimissorção ativada, que pode ser expressa pela Equação 19,

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (19)$$

De acordo com Fernandes (2005), o parâmetro β da equação de Elovich indica o número de sítios adequados para a adsorção em cada sistema, também é relatada como a extensão da cobertura da superfície de energia de ativação para quimissorção (g.mg^{-1}). E α é a velocidade de adsorção inicial ($\text{mg.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$).

Na reação envolvendo quimissorção de gases, na superfície sólida e sem dessorção de produtos, a velocidade decresce com o tempo, devido ao aumento da cobertura da superfície (Tseng et al. 2003).

2.4.5 Materiais sorventes empregados na remoção de corantes

A literatura apresenta diversos tipos de materiais utilizados para adsorver diferentes tipos de corantes.

O trabalho de ampla revisão da literatura desenvolvido por Gupta e Suhas (2009) apresenta estudos que mostram que adsorventes alternativos de baixo custo podem, além de ter uma grande disponibilidade, ter cinéticas rápidas e capacidades de adsorção consideráveis

quando utilizados na remoção de corantes. O artigo aborda as vantagens e desvantagens dos materiais, condições favoráveis para determinados sistemas de adsorvato-adsorventes e a capacidade de adsorção de vários adsorventes de baixo custo e carvões ativados comerciais.

O carvão ativado é o adsorvente mais antigo conhecido e é geralmente preparado a partir de cascas de coco, madeira, sementes, etc., usando um dos dois métodos básicos de ativação: físico ou químico (Bansal et al., 1988; Carrott et al., 2003; Hassler, 1963; Lillo-Rodenas et al., 2007; Phan et al., 2006). Em geral, a ativação física requer alta temperatura e tempo de ativação mais longo em comparação com a ativação química. No entanto, na ativação química, há necessidade de lavagem do carvão ativado devido ao uso de agentes químicos. Um diagrama esquemático do processo de produção do carvão ativado comumente adotado pelos produtores é apresentado na Figura 8.

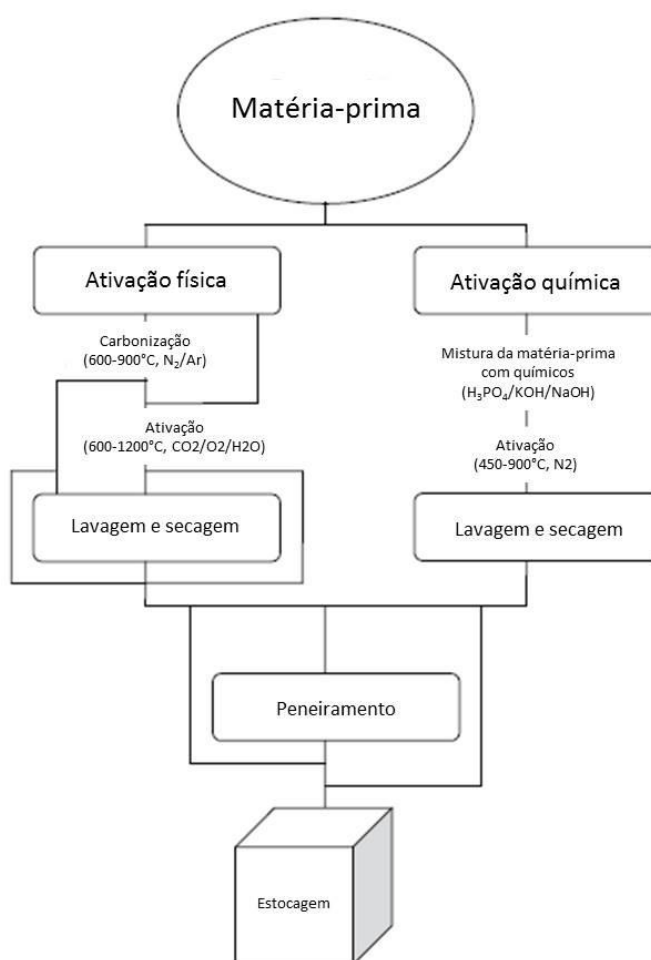


Figura 8 - Diagrama esquemático do processo de produção do carvão ativado comumente adotado pelos produtores.

De acordo com Gupta e Suhas (2009), além do carvão ativado em pó e carvão ativado granular, duas outras formas de carvão ativado também estão disponíveis: carvão ativado em pellet e fibra de carbono ativada. O carvão ativado encontra-se geralmente disponível em duas formas principais: carvão ativado em pó e carvão ativado granular. A maior parte dos trabalhos de remoção de poluentes da água tem sido realizados com carvão ativado granular, devido ao fato de que a forma granular é mais adaptável para contato constante e não há necessidade de separar o carbono do fluido. O uso de carvão ativado em pó apresenta alguns problemas práticos por causa da necessidade de separar o adsorvente a partir do fluido após a utilização. No entanto, apesar destes problemas, o carvão ativado em pó também é usado para tratamento de águas residuais devido ao baixo custo de capital e menor exigência de tempo de contato e maior capacidade de adsorção (Najm et al., 1991). Os carvões ativados em pellet são geralmente preparados a partir de carvão pulverizado aglomerado com algum ligante adequado e, em seguida, fisicamente ativado.

Diversos estudos foram realizados com o objetivo de avaliar a eficiência da adsorção para remoção de corantes de efluentes líquidos. Os artigos de revisão bibliográfica escritos por Yagub et al. (2014), Rangabhashiyam et al. (2013) e Gupta e Suhas (2009) apresentam um ótimo apanhado, incluindo o desempenho de diferentes tipos de adsorventes empregados em efluentes contaminados com corantes e os mecanismos envolvidos no processo.

2.5 PRINCÍPIOS FÍSICO-QUÍMICOS DO TRATAMENTO DE EFLUENTES

As impurezas contidas nas águas e efluentes urbanos e industriais encontram-se dissolvidas ($<10^{-3}$), estado coloidal (10^{-3} a $1\ \mu\text{m}$) ou suspensas ($> 1\ \mu\text{m}$) (Claas e Maia, 2003). A separação sólido-líquido de partículas muito pequenas apresenta várias dificuldades, por isso há necessidade de se desenvolver e otimizar técnicas de agregação. O tratamento inclui uma etapa físico-química com o objetivo de promover a agregação das impurezas na forma de suspensões finas ou estado coloidal, formando unidades de maior tamanho (coágulos e flocos) que são removidos em um processo de separação sólido/líquido via sedimentação, flotação ou filtração.

As partículas coloidais geralmente apresentam, em meio aquoso, carga superficial que pode ser originária da (Kitchener, 1978):

- Ionização de grupos superficiais. Exemplos: óxidos e hidróxidos;

- Imperfeição (ou substituição) da estrutura cristalina da superfície do sólido.
Exemplo: Argilas Fe/Al/Mg;
- Adsorção específica de íons: Exemplo: íons determinadores de potencial (ou carga) e íons adsorvidos quimicamente;
- Solubilização diferenciada entre cátions e ânions. Exemplo: AgI, CaCO_3 , etc.

O potencial superficial dos colóides, a distribuição de íons em solução e os efeitos térmicos levam a formação da dupla camada elétrica, mostrada na Figura 9.

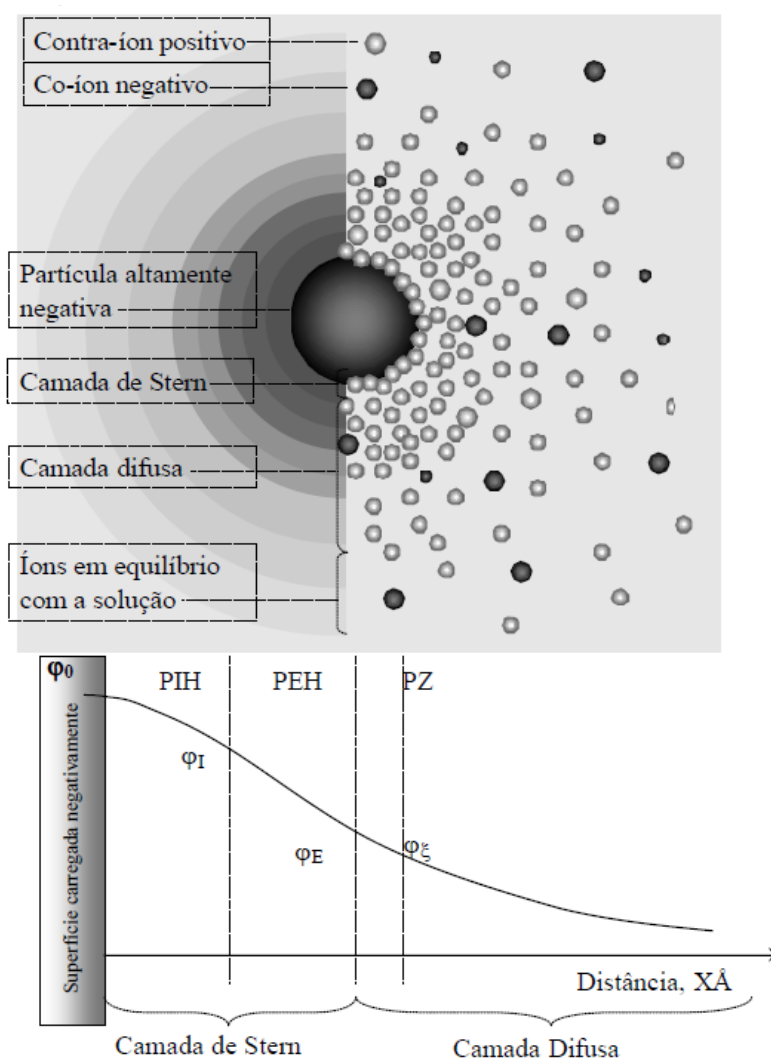


Figura 9 - Representação esquemática do modelo da dupla camada elétrica e dos planos de adsorção. (Fonte: <http://www.zeta-meter.com/redchile.pdf>).

A estabilidade dos sistemas coloidais pode ser explicada, em partes, pelo balanço entre as forças de London e van-der-Waals (energia de atração de pequeno alcance) e as forças

elétricas entre a dupla camada das partículas (energia de repulsão), conhecida como teoria DLVO, em homenagem a Derjaguin-Landau e Verwey-Overbeek, dupla de cientistas russos e holandeses, respectivamente, que nos anos 40 desenvolveram independentemente essa teoria. Contudo, a partir da década de 1980, com o desenvolvimento de técnicas mais avançadas (microscópio de força atômica, por exemplo) foi possível obter resultados das forças superficiais em meio aquoso, que evidenciaram a existência de forças adicionais, de hidratação (força repulsiva) e hidrofóbica (força atrativa muito maior que as forças de van-derWaals), que não eram previstas pela teoria clássica. A inclusão de energia devido a essas forças, também conhecidas como forças estruturais, resultou num conceito mais moderno denominado teoria DLVO estendida (*extended DLVO theory*), ou, mais simplificada, X-DLVO (Yoon e Ravishankar, 1994; Lins e Adamian, 2000).

Estas predições teóricas consideram a dupla camada elétrica (Figura 9) constituída de duas regiões separadas por um plano denominado Plano de Stern, de modo que a camada interna, mais próxima da partícula, foi denominada camada de Stern e a camada externa, camada de Gouy-Chapman ou camada difusa. Os íons em solução com cargas iguais as da partícula são denominados co-íons, e para o caso inverso são denominados contra-íon. Alguns íons se adsorvem especificamente na superfície sólida criando uma camada de íons fortemente adsorvidos. Nesta situação, dois planos são estabelecidos, o plano interno de Helmholtz (PIH) com potencial ϕ_I , e o plano externo de Helmholtz (PEH), com potencial ϕ_E (Lyklema, 1978).

No PIH, ocorre a forte adsorção química de contra-íons que formam uma primeira camada ao redor da partícula, de modo que quando co-íons são adsorvidos, ocorre uma elevação do potencial da dupla camada elétrica. Em contraste, quando ocorre um mecanismo de adsorção contra-íons, uma redução do potencial elétrico ou uma reversão da carga é estabelecida. Por outro lado, no PEH as adsorções são decorrentes de mecanismos físicos ou eletrostáticos, que, no máximo, promovem a neutralização do potencial eletrocinético da partícula. Assim, devido à dificuldade de determinação do potencial elétrico na superfície da partícula, a medida do potencial no plano de cisalhamento zeta, localizado entre a partícula em movimento e o líquido circundante, denominado potencial zeta ou potencial eletrocinético zeta é realizada visando o conhecimento da densidade de carga superficial da partícula (Lyklema, 1978).

No tratamento de efluentes líquidos, são adicionados sais visando a agregação de dispersões coloidais e suspensões que induzem a coagulação e/ou a adição de polímeros aquassolúveis (floculantes) que ocasionam a floculação.

2.5.1 Processo de coagulação com sais hidrolisáveis

Um dos mecanismos de coagulação, denominado por alguns autores como homocoagulação, ocorre pela compressão da dupla camada elétrica, mediante a adição de íons inorgânicos monovalentes (NaCl, KCl).

No caso da coagulação pela adição de sais de sulfato, ferro ou alumínio, além do mecanismo de compressão da dupla camada, os sais hidrolisados formam complexos tridimensionais com extremos ativos e massas esponjosas que ocasionam o efeito de varredura (*sweep*). Neste mecanismo, o coagulante reage com os íons hidroxila formando hidróxidos metálicos insolúveis. Os precipitados de $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou $\text{Fe}(\text{OH})_3$ interagem e formam redes de hidróxidos que ocasionam o aprisionamento e arraste de partículas em suspensão. Além disso, a coagulação de suspensões contendo partículas de distintas composições químicas e mineralógica ocorre pelo mecanismo eletrostático, envolvendo a interação entre duplas camadas elétricas e forças de van der Waals. Neste mecanismo, também chamado de heterocoagulação, partículas que apresentam cargas de sinais opostos se atraem, ocasionando a adesão entre as mesmas (Oliveira e Rubio, 2011).

2.5.2 Floculação

O termo floculação é normalmente associado à adição de polímeros hidrossolúveis, também denominados floculantes, que auxiliam no processo de agregação. As interações entre os polímeros e as partículas em solução podem ser principalmente, decorrentes de forças de interação eletrostáticas, de pontes de hidrogênio ou de ligações iônicas. O efeito resultante destas interações é a formação de flocos via mecanismos de pontes poliméricas, *patch*, *dual flocculation* e *depletion flocculation* (Kitchener, 1972). No mecanismo de pontes poliméricas, os polímeros se adsorvem na interface partícula/solução e formam flocos de acordo com a seguinte cinética (Figura 10):

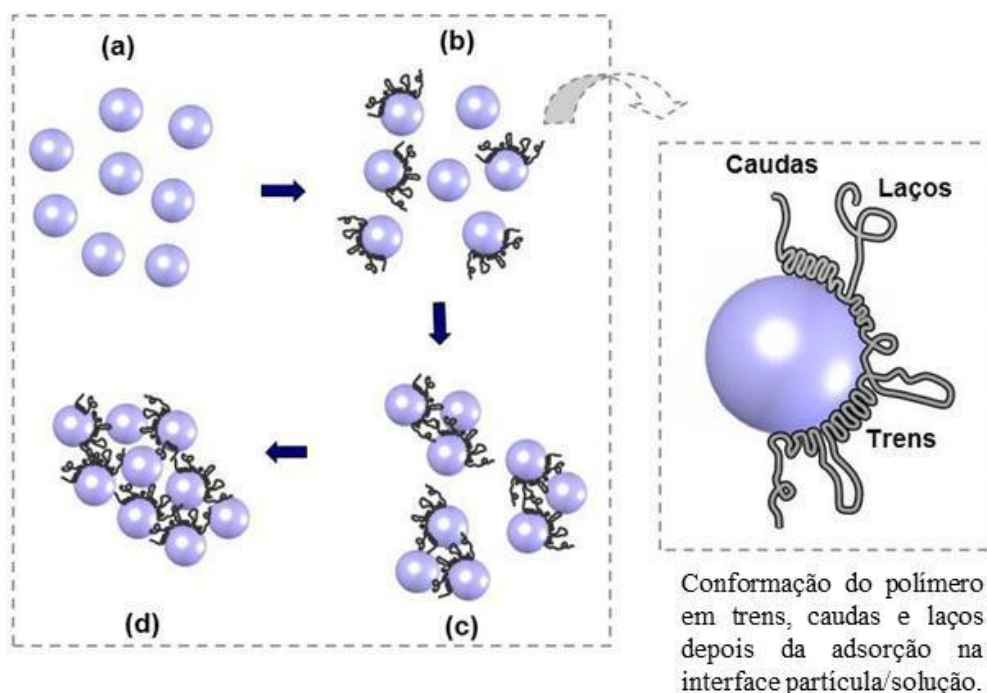


Figura 10 - Descrição esquemática dos mecanismos de adsorção e floculação por pontes: (a) difusão das macromoléculas; (b) adsorção e conformação das cadeias; (c) formação dos flocos primários; (d) crescimento dos flocos (Kitchener, 1972).

De acordo com Stechemesser e Dobiás (2005), a floculação é um fenômeno complexo que envolve várias etapas ou subprocessos que ocorrem sequencialmente ou concomitantemente. Estes incluem: 1) difusão do polímero e mistura com partículas; 2) adsorção das moléculas poliméricas nas superfícies das partículas; 3) reconformação das cadeias adsorvidas na superfície; 4) formação de agregados; 5) ruptura de flocos por cisalhamento; 6) reestruturação de flocos; 7) reformação dos flocos rompidos; e 8) dessorção do polímero sob alto cisalhamento.

Os polímeros empregados para o tratamento de efluentes incluem produtos naturais e sintéticos. Entre os naturais citam-se as poliacrilamidas, amidos, proteínas, taninos, biopolímeros, gomas guar e outros derivados de produtos naturais. A maior parte dos polímeros comerciais é sintética, como por exemplo, as poliacrilamidas iônicas, poliamidas, polímeros não iônicos como o polióxido de etileno e o etanol polivinílico. Quanto a carga, os polímeros podem ser catiônicos (radical $-NH^{3+}$), aniônicos (radical $-COOH^-$), não-iônicos (como o polióxido de etileno), ou anfóteros (poliacrilamidas semi-hidrolisadas). A maioria dos polímeros são hidrofílicos, entretanto, pode ocorrer a presença de polímeros hidrofóbicos, como o polióxido de etileno e etanol polivinílico. Ainda, os polímeros podem apresentar

baixo (10.000 – 100.000) e alto (>100.000) peso molecular, alcançando um comprimento molecular da ordem de 1000 Å (Bratby, 2006; Schwoyer, 1981; Metcalf e Eddy, 2003).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente estudo foi desenvolvido com o efluente líquido da indústria de ágatas em três fases distintas: a Fase 1 compreendeu a caracterização do efluente e o estudo do tratamento por meio da reação de Fenton; a Fase 2 compreendeu o estudo do emprego da adsorção como processo adicional após a reação de Fenton; a Fase 3 compreendeu o estudo da integração de ambos os processos. Nessa última etapa, o adsorvente foi adicionado logo após a precipitação do hidróxido do ferro, de forma que a separação dos sólidos (hidróxido de ferro e adsorvente) seja feita em uma só etapa. A Figura 11 apresenta esquematicamente as atividades desenvolvidas nas Fases 1, 2 e 3.

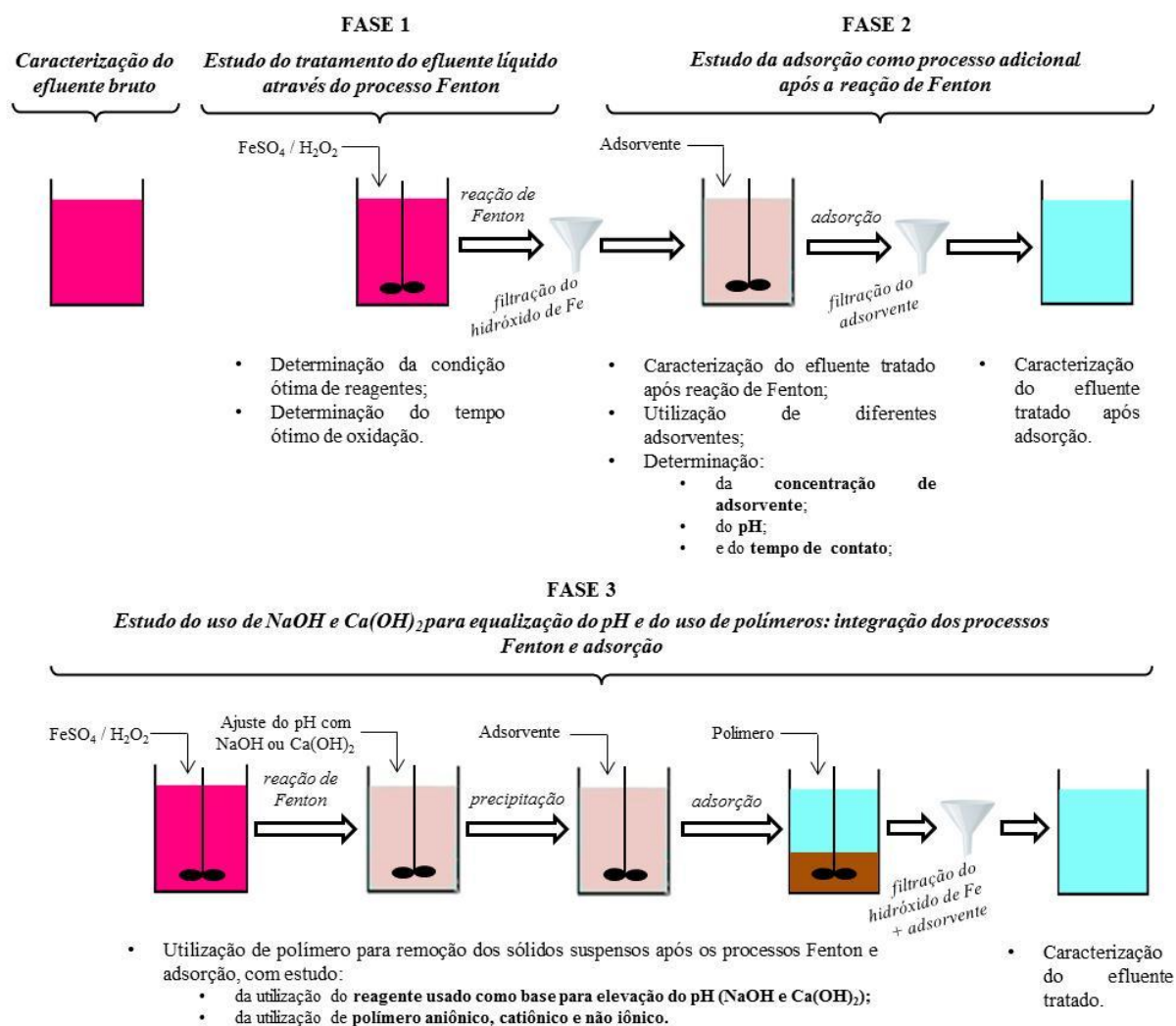


Figura 11 - Esquema ilustrativo da metodologia utilizada no presente estudo.

3.1 MATERIAIS

A seguir serão descritas informações sobre as amostras, equipamentos e os reagentes utilizados durante a realização da presente pesquisa.

3.1.1 Amostras

As amostras de efluente oriundos do tingimento de ágatas com o corante Rodamina B foram coletadas em uma empresa do setor de tingimento de ágatas situada no Município de Soledade. Inicialmente foram fornecidas 5 amostras, representativas de 5 operações de tingimento, realizadas em períodos diferentes, para uma caracterização inicial em relação ao teor de Rodamina, tensão superficial e teor de álcool. Uma destas amostras, escolhida de forma aleatória, foi empregada nos estudos mais detalhados deste trabalho. Uma imagem deste efluente é apresentada na Figura 12.



Figura 12 - Aspecto rosa avermelhado intenso do efluente contendo o corante Rodamina B.

3.1.2 Água, reagentes e equipamentos

A água utilizada nos experimentos foi obtida por meio do tratamento por osmose inversa da água da rede pública de abastecimento de Porto Alegre. Os reagentes empregados na presente pesquisa estão listados na Tabela 4.

Tabela 4 - Reagentes empregados na presente pesquisa.

Reagente	Marca
Sulfato ferroso PA	Synth
Peróxido de hidrogênio PA	Dinâmica
Rodamina B em pó comercial	Supra
Etanol PA	Nova Química do Sul
Hidróxido de sódio PA	Dinâmica
Ácido clorídrico PA	Dinâmica
Hidróxido de cálcio PA	Vetec
Polímeros aniônico, catiônico e não iônico	SNF Floerger®

3.1.3 Equipamentos

Os equipamentos empregados na presente pesquisa estão listados na Tabela 5.

Tabela 5 - Equipamentos empregados presente pesquisa.

Equipamento	Marca	Modelo
Espectrofotômetro	Pro-tools	UV-1100
Analizador de COT	Shimadzu	TOC-5000A
Alcoômetro	Incoterm	-
Tensiômetro	Kruss	8451
Câmera fotográfica	Sony	Nex-3
Condutivímetro	Thermo Scientific	Orion star A212
Medidor de pH	Phtek	PHS-3E
Agitador magnético	SP Labor	Agitador magnético múltiplo
Balança analítica	Sartorius	BP 210 S
Analizador de área superficial	Quantachrome Instruments	Quantachrome Nova Station A
Termômetro	Incoterm	-
Analizador de distribuição granulométrica por difração por raios laser	Cilas	Cilas 1064

3.1.4 Adsorventes

Os adsorventes empregados nos estudos de adsorção foram o carvão ativado pulverizado (CAP), o carvão ativado granular (CAG) e a cinza de casca e arroz (CCA). O CAP utilizado foi fabricado pela empresa Dinâmica Química Contemporânea e o CAG pela empresa Brascarbo Agroindustrial Ltda. A CCA é resultante do processo de combustão em caldeira de uma empresa gaúcha que utiliza casca de arroz como combustível. Nesse sistema contínuo a casca de arroz é alimentada automaticamente, modulada de acordo com a pressão

de vapor da caldeira. O material atravessa por meio de uma grelha deslizante a fornalha que está a 900°C durante 9 minutos.

A caracterização dos adsorventes contemplou as análises distribuição granulométrica e de área superficial. A distribuição granulométrica do CAP foi determinada por difração por raios laser através do analisador Cilas 1064, enquanto que a da CCA e do CAP foi determinada pelo método de peneiramento a seco. O agitador mecânico de peneiras utilizado foi da marca Bertel Ltda. A determinação da área superficial foi realizada pelo método BET usando equipamento Quantachrome Nova Station A. Este método utiliza a medição da adsorção de nitrogênio na superfície do material. O gás N₂ utilizado nesta análise é não polar, formando somente uma monocamada de N₂. A caracterização da CCA e do CAP foi realizada por Kielling (2016). A Tabela 6 apresenta dados referentes aos adsorventes estudados.

Tabela 6 - Distribuição granulométrica, área superficial, constantes do modelo de Langmuir e o modelo cinético de adsorção da Rodamina B para os adsorventes CAP, CCA e CAG.

Adsorvente	d 10	d 50	d 90	Área superficial (m ² .g ⁻¹)	Modelo cinético	Constantes do modelo de Langmuir		
						R ²	b (L/g)	M (mg/g)
CAP	3,1	14,4	41,2	547,5	Pseudo segunda ordem*	0,9816	1,05	91,74
CCA	0,052	0,27	0,42	43,0	-	-	-	-
CAG	0,92	2,5	3,4	573,5	-	-	-	-

* Kadirvelu et al. (2005); Ding et al. (2014); Li et al. (2010)

3.2 MÉTODOS

A seguir são descritos os métodos utilizados em cada uma das etapas da presente pesquisa.

3.2.1 Caracterização do efluente real

O processo de tingimento das ágatas com corantes orgânicos é feito em galões de plástico, onde as pedras são colocadas em soluções de etanol (aproximadamente 20 g de corante para 1 litro de etanol). Depois de um período de três dias as pedras são removidas da solução de etanol e lavadas com água. Essa água gerada, contendo altas quantidades residuais de corantes e etanol, é o efluente em estudo. No entanto, a concentração de cada um dos

contaminantes presentes no efluente real é desconhecida. Assim, em 5 amostras fornecidas pelo setor, mediu-se a concentração de Rodamina B, a tensão superficial e a concentração de álcool.

3.2.2 Estudo do tratamento do efluente líquido através da reação de Fenton

Essa etapa focou na determinação da concentração ótima dos reagentes de Fenton e o tempo de reação para tratar o efluente. O objetivo foi atingir alta eficiência de redução de cor (absorbância em 554 nm) e COT, utilizando a menor quantidade possível de reagentes. Os reagentes utilizados para o tratamento através do processo Fenton foram sulfato ferroso – SF ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Soluções aquosas de NaOH e de HCl foram usadas para ajuste do pH.

Os ensaios de tratamento de efluentes pela Reação de Fenton foram conduzidos efetuando-se as seguintes etapas:

- i. Separação de 200 mL do efluente bruto;
- ii. Medição do pH;
- iii. Ajuste do pH para 3 com HCl e/ou NaOH;
- iv. Adição dos reagentes SF e H_2O_2 ;
- v. Tempo de espera para oxidação;
- vi. Ajuste do pH para 8 com adição de NaOH;
- vii. Filtragem do lodo em papel filtro qualitativo;
- viii. Medição da absorbância.

O ajuste do pH para 8,0 depois de decorrido o tempo necessário para oxidação do ferro possibilitou a precipitação do Fe^{3+} na forma de hidróxido.

Para a definição da melhor dosagem, inicialmente procurou-se determinar qual a melhor proporção entre as quantidades de Fe^{2+} e de H_2O_2 . As proporções de $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ estudadas foram 1/2,5; 1/5; 1/7,5; 1/10 e 1/12,5. A concentração dos reagentes foi calculada pela proporção molar e tomando como base três concentrações de H_2O_2 : 10, 20 e 30 mL.L⁻¹. Inicialmente, os experimentos foram feitos com uma repetição e avaliou-se somente o parâmetro cor (absorbância em 554 nm). A Tabela 7 apresenta as concentrações de reagentes utilizadas.

Tabela 7 - Concentração de reagentes utilizados para tratamento do efluente através da reação de Fenton.

Proporção molar	SF (g.L⁻¹)	H₂O₂ (mL.L⁻¹)
1/2,5	16,6	10
	33,2	20
	49,8	30
1/5	8,3	10
	16,6	20
	24,9	30
1/7,5	5,5	10
	11,1	20
	16,6	30
1/10	4,2	10
	8,3	20
	12,5	30
1/12,5	3,3	10
	6,6	20
	10,0	30

Após, a melhor proporção foi reproduzida com concentrações de H₂O₂ fixadas em 5, 10, 15, 20, 25 e 30 mL.L⁻¹. Além da absorbância, foram analisados COT e TS das amostras tratadas. Esses ensaios foram realizados em triplicata. O tempo de reação para cada uma das concentrações de reagentes estudadas foi determinado pela variação da temperatura e produção de espuma. A partir do momento em que a temperatura começava a baixar e a produção de espuma cessava, considerou-se que a reação de Fenton não estava mais ocorrendo. O tempo variou para cada concentração de reagentes.

3.2.3 Estudo do emprego da adsorção como processo adicional

Após a definição da concentração ótima de reagentes pela Reação de Fenton, conduziu-se a etapa que visou avaliar o emprego de sólidos sorventes para redução da Rodamina B residual do efluente. Carvão ativado pulverizado (CAP), carvão ativado granular (CAG) e cinza de casca de arroz (CCA) foram os adsorventes estudados. Dessa forma, o procedimento para realização da reação de Fenton seguida da adsorção apresentou a seguinte ordem:

- i. Coleta do efluente bruto (amostra de 200 mL);
- ii. Medição do pH;

- iii. Ajuste do pH para 3 com HCl ou NaOH;
- iv. Adição dos reagentes SF e H₂O₂;
- v. Tempo de espera para oxidação;
- vi. Ajuste do pH para 8 com adição de NaOH;
- vii. Filtragem do lodo;
- viii. Medição da absorbância;
- ix. Adição do adsorvente;
- x. Tempo de espera para adsorção durante agitação;
- xi. Filtragem do adsorvente;
- xii. Medição da absorbância.

Os ensaios de adsorção foram realizados em beckers de vidro sob agitação magnética. O tempo de contato empregado nos ensaios para determinação das melhores condições de concentração e do pH foi de duas horas. Em seguida, foram conduzidos os ensaios para determinação da melhor condição do tempo de contato, onde se variou o tempo em 5, 10, 15, 30, 60 e 120 min.

Os três adsorventes foram utilizados em diferentes concentrações: 0,125 g.L⁻¹, 0,25 g.L⁻¹, 0,5 g.L⁻¹, 1,0 g.L⁻¹, 1,5 g.L⁻¹ e 2,0 g.L⁻¹. Os parâmetros utilizados para avaliar a eficácia de cada adsorvente foram a absorbância e a TS. Após a determinação do melhor adsorvente e de sua concentração ótima, foram conduzidos os ensaios para determinação do pH e do tempo de contato ótimos.

Além da remoção da Rodamina B residual, objetivou-se avaliar o desempenho da adsorção na remoção dos compostos gerados na degradação da Rodamina B. Para tanto, foram realizadas análises de COT apenas nos ensaios com o melhor adsorvente.

A Figura 13 apresenta a metodologia utilizada na Fase 2.

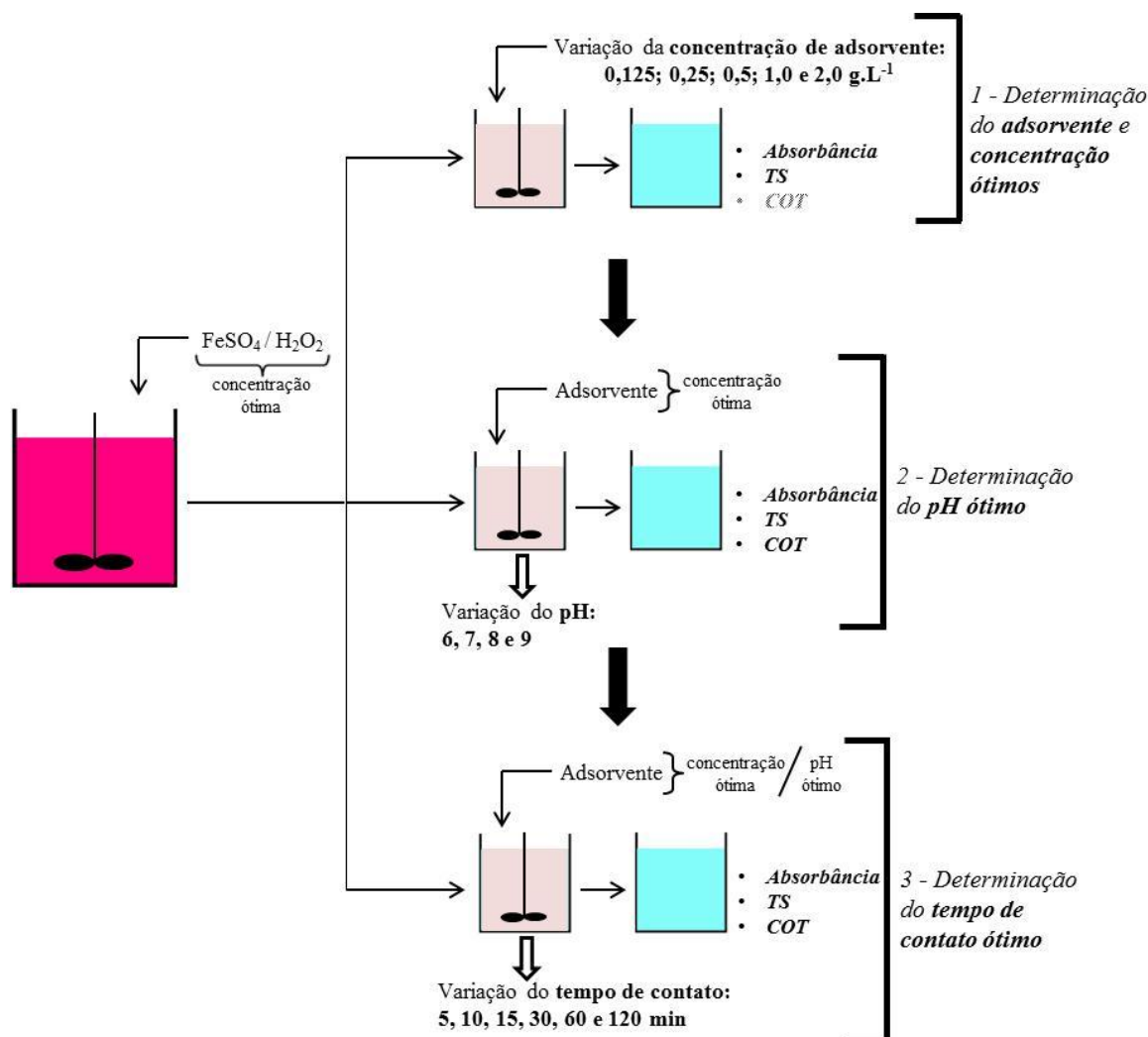


Figura 13 - Metodologia utilizada na Fase 2.

3.2.4 Estudo do efeito do uso de diferentes reagentes para ajuste do pH e do emprego de polímero

Esse estudo foi desenvolvido como uma alternativa à rota proposta inicialmente. A principal diferença entre o procedimento utilizado até então reside no fato de que a adsorção é realizada logo após a precipitação do hidróxido de ferro. Dessa forma não é necessário filtrar o efluente duas vezes. Ainda, foi estudada a utilização de diferentes reagentes para equalização do pH e de polímeros flocculantes para auxiliar na decantação dos sólidos. Os reagentes usados para o aumento do pH foram o NaOH e o Ca(OH)₂ e os polímeros avaliados foram poliacrilamidas do tipo catiônico, aniônico e não-iônico.

O procedimento usado nessa etapa apresentou a seguinte ordem:

- Coleta do efluente bruto (amostra de 200 mL);

- ii. Medição do pH;
- iii. Ajuste do pH para 3 com HCl ou NaOH;
- iv. Adição dos reagentes SF e H₂O₂;
- v. Tempo de espera para oxidação;
- vi. Ajuste do pH para 8 com adição de NaOH ou Ca(OH)₂;
- vii. Adição do adsorvente;
- viii. Tempo de espera para adsorção durante agitação;
- ix. Adição do polímero;
- x. Filtragem do lodo e adsorvente;
- xi. Medição da absorbância.

A concentração de reagentes utilizadas na reação de Fenton e na adsorção foram as determinadas como ótimas, conforme resultados obtidos na Fase 1 e 2. A adição dos reagentes NaOH e Ca(OH)₂ foi realizada de forma controlada, sendo possível determinar, em g.L⁻¹, a quantidade necessária de cada reagente para equalização do pH. A geração de lodo foi quantificada.

Por fim, o volume de lodo gerado foi determinado por meio do Cone de Imhoff. Esse ensaio foi realizado com as amostras tratadas com NaOH e Ca(OH)₂ e com ou sem a utilização do polímero que apresentou o melhor desempenho.

3.2.5 Análises químicas e ecotoxicológicas

Absorbância e concentração de Rodamina B

Em uma amostra de efluente diluída, realizou-se a varredura do espectro para verificar o comprimento de onda de maior absorção na faixa do visível (400 a 700 nm). A Figura 14 apresenta o resultado, confirmando que a maior absorbância ocorre em 554 nm. Assim, esse comprimento de onda foi adotado para avaliar a concentração de Rodamina B no efluente líquido.

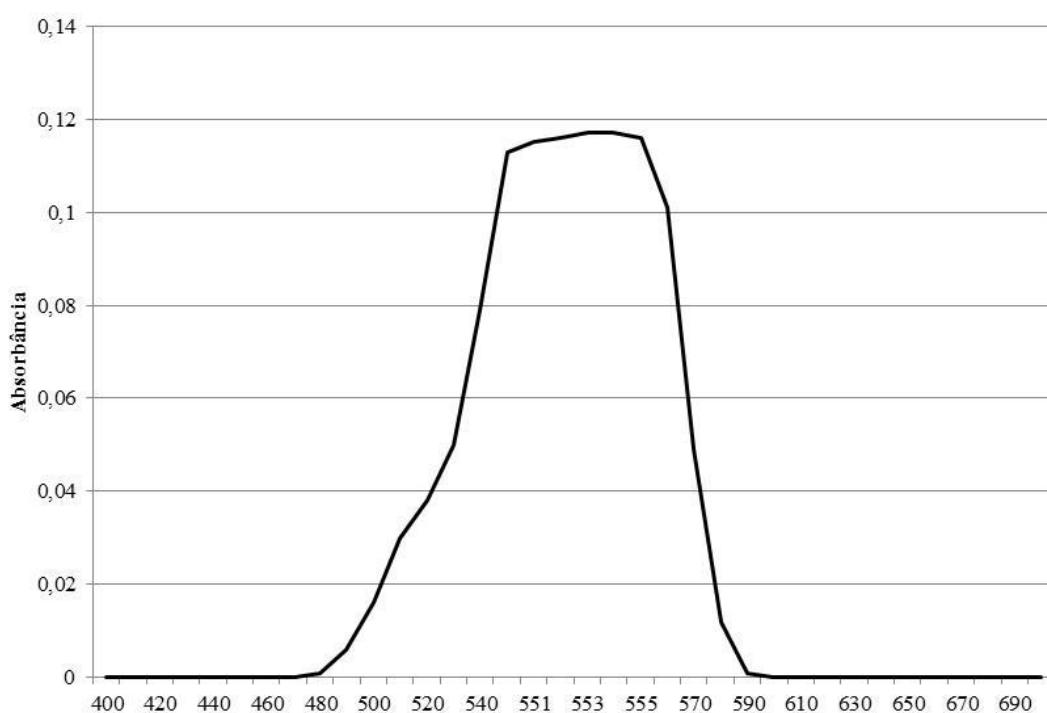


Figura 14 - Varredura do espectro para confirmação do comprimento de onda de maior absorbância do efluente bruto.

Para estimar a concentração de Rodamina B no efluente real foram produzidas soluções sintéticas com diferentes concentrações de Rodamina B em água (25 mg.L⁻¹, 22,5 mg.L⁻¹, 20 mg.L⁻¹, 21,875 mg.L⁻¹, 15 mg.L⁻¹, 12,5 mg.L⁻¹, 10 mg.L⁻¹, 5 mg.L⁻¹, 1 mg.L⁻¹, 0,4 mg.L⁻¹, 0,2 mg.L⁻¹ e 0,1 mg.L⁻¹). A partir da correlação entre Absorbância x Concentração de Rodamina B, determinou-se a concentração de Rodamina B no efluente. A Figura 15 apresenta a curva padrão Absorbância x Concentração de Rodamina B.

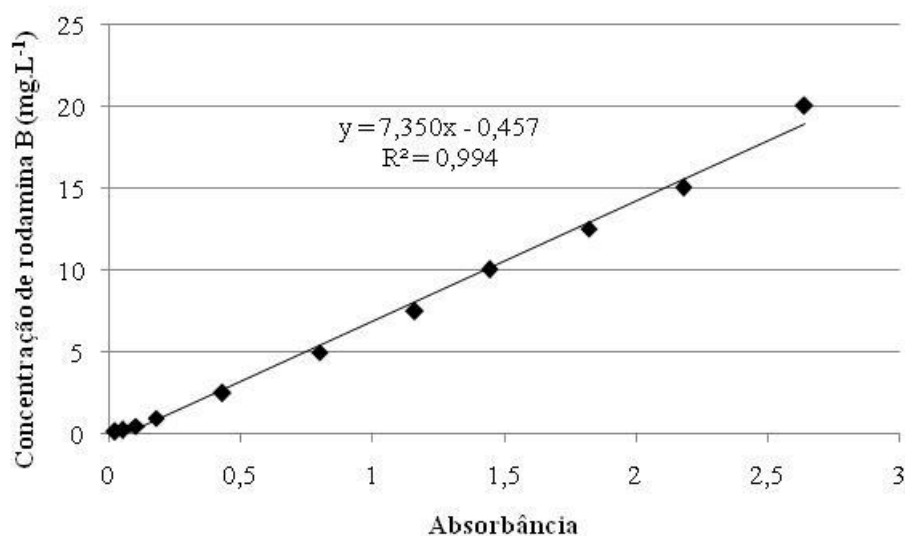


Figura 15 - Curva padrão Absorbância x Concentração de Rodamina B.

Tensão superficial

A determinação da TS nas amostras foi realizada à temperatura ambiente, em um tensiômetro Kruss® (modelo 8451), utilizando o método estático *DuNouy* com um anel de platina.

Teor de Etanol

O teor de etanol no efluente bruto foi determinado através de ensaios de destilação e por densidade (alcoômetro). O procedimento da destilação do etanol foi realizado com temperatura de 76 a 78 °C. Devido à sua praticidade, nas amostras de efluente tratado foi utilizando apenas o alcoômetro, já que os resultados obtidos na destilação e com o alcoômetro foram os mesmos.

As análises químicas e ecotoxicológicas foram realizadas em laboratórios externos. A Tabela 8 apresenta a metodologia utilizada para cada parâmetro.

Tabela 8 - Metodologia utilizada para cada parâmetro analisado no efluente real.

Parâmetros	Metodologia utilizada
COT	Analizador de carbono Shimadzu TOC-5000A
Nitrato	Salicilato
Nitrito	SM 4500 NO2 B
N amoniacal	SM 4500 NH3 C
N orgânico	SM 4500 Norg B
NTK	SM 4500 N
P total	SM 4500-P E
DQO	SM 5220 B
DBO ₅	SM 5210 B

Detalhes sobre a metodologia de análise de alguns parâmetros são descritas a seguir.

Nitrato

Evaporação da amostra com salicilato de sódio e dissolução do resíduo com ácido sulfúrico. Essa mistura é então dissolvida em água deionizada e solução de NaOH-tartarato. A determinação da concentração de nitrato é feita através de espectrofotometria com comprimento de onda de 452 nm. Concentração mínima detectável (LD) – 0,2 mg.L⁻¹.

Nitrito

Baseia-se na estimativa da coloração vermelha, produzida quando a sulfanilamida, ácido sulfúrico e o hidrocloreto de N-(1 naphthyl) etilenediamina são adicionados a uma solução acidificada de nitrito. Concentração mínima detectável (LD) – 0,01 mg.L⁻¹.

N amoniacal

A amostra é destilada juntamente com fenolftaleína, solução tampão de borato e NaOH 6 N até pH 9,5. Após a destilação, a concentração de N amoniacal é obtida por meio da titulação com ácido sulfúrico. Concentração mínima detectável (LD) – 0,34 mg.L⁻¹.

N orgânico

A preparação da amostra é feita por meio do ajuste do pH para 7, adição de solução tampão de borato e ajuste do pH para 9,5. A amostra é então fervida e, após resfriamento, destilada. Após, diluição com água destilada e posterior destilação com adição de tampão borato e ajuste do pH para 9,5. Acrescentar à amostra digerida e diluída solução indicadora de fenolftaleína e acrescentar hidróxido-tiossulfato. Recolher o destilado em ácido bórico. A

concentração de N orgânico é feita por titulação com ácido sulfúrico. Concentração mínima detectável (LD) – 0,05 mg.L⁻¹.

P total

Primeiramente, a amostra é digerida com fenolftaleína, H₂SO₄ e persulfato de potássio. Após a digestão, é realizada a mistura da amostra com os reagentes. O molibdato de amônio e o antimonil tartarato de potássio reagem em meio ácido com ortofosfato para formar um ácido heteropoly – ácido fosfomolibdico – que é reduzido a um colorido intenso azul molibdênio com o ácido ascórbico. A determinação da concentração de P é obtida por meio da medição da absorbância da amostra em 880 nm. Concentração mínima detectável (LD) – 0,006 mg.L⁻¹.

DQO

A maior parte da matéria orgânica é destruída pela ebulição em presença de ácido sulfúrico e dicromato de potássio. A amostra é fervida a refluxo, com dicromato de potássio e ácido sulfúrico e o excesso de dicromato é titulado com sulfato ferroso amoniacal em presença de um indicador adequado. A quantidade de matéria orgânica é proporcional ao dicromato de potássio consumido e é medida como oxigênio equivalente. Concentração mínima detectável (LD) – 6,0 mg.L⁻¹.

DBO₅

O método consiste em colocar a amostra em um frasco completamente cheio, livre de bolhas de ar, hermeticamente fechado com pH entre 6,5 e 7,5 e incubá-la por 5 dias à temperatura de 20°C em local escuro. Ao iniciar o teste, preparam-se 2 frascos com amostra exatamente da mesma maneira. Um dos frascos é incubado e determina-se o teor de oxigênio dissolvido inicial no outro frasco. Findo o período de incubação determina-se quanto de oxigênio restou no segundo frasco. A diferença entre o teor inicial e teor final de oxigênio dissolvido corresponde à demanda de oxigênio na oxidação biológica da matéria orgânica e na oxidação de materiais inorgânicos presentes na amostra. Concentração mínima detectável (LD) – 2,0 mg.L⁻¹.

Ecotoxicidade

O teste de ecotoxicidade para microcrustáceos foi realizado pelo laboratório Bioensaios conforme OECD - *Guideline for Testing of Chemicals. Method 202 “Daphnia sp., Acute Immobilisation Test”* (2004).

4. RESULTADOS

O presente capítulo apresenta os resultados referentes à caracterização do efluente real, estudos de tratamento pela reação de Fenton, polimento do efluente final por adsorção e do estudo do efeito do uso de diferentes reagentes para equalização do pH e do emprego de polímero. No caso da adsorção, empregaram-se três adsorventes, cinzas de cascas de arroz, carvão ativado granulado e carvão ativado em pó.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE REAL

A Tabela 9 apresenta a concentração de Rodamina B, concentração de etanol e a TS do efluente do tingimento de ágatas em diferentes amostras. Pode-se observar uma alta variação na concentração de Rodamina B devido ao fato do processo de tingimento não apresentar uma sistematização e nem um controle dos insumos utilizados. Três amostras apresentaram concentrações de Rodamina B acima de $2,0 \text{ g.L}^{-1}$, outra no valor $1,043 \text{ g.L}^{-1}$ e outra com $0,772 \text{ g.L}^{-1}$.

Tabela 9 - Concentração de Rodamina B, tensão superficial e concentração de etanol do efluente do tingimento de ágatas em diferentes amostras.

Amostra	Rodamina B (mg.L^{-1})	TS (mN.m^{-1})	Etanol (%)
1	772	59,0	3
2	2732	65,9	3
3	1043	54,9	2
4	2546	58,4	4
5	2278	55,6	4

As amostras apresentaram também uma concentração de etanol que variou de 2 a 4%. A presença de Rodamina B como de etanol alteram a tensão superficial da água pura (72 mN.m^{-1} a 20°C). O efluente apresentou, com exceção de uma amostra, TS sempre abaixo de 60 mN.m^{-1} .

A busca de processos que permitam tratar um efluente com tais características representa um grande desafio, pois a maioria dos estudos referentes a efluentes contaminados com esse tipo de corante foram conduzidos com soluções aquosas sem interferentes e em concentrações muito mais baixas (Ver Tabela 2).

A amostra que foi enviada em maior quantidade para o desenvolvimento do presente estudo foi a amostra 1, que apresentou 772 mg.L⁻¹ de Rodamina B e aproximadamente 3% de etanol em sua composição. A Tabela 10 apresenta algumas características físico-químicas do efluente bruto e a Tabela 11 o resultado de teste de ecotoxicidade aguda com o microcrustáceo *Daphnia similis*.

Tabela 10 - Caracterização do efluente bruto.

Parâmetros	Efluente bruto
Absorbância	105
Rodamina B (mg.L ⁻¹)	772
Cor	rosa intenso
pH	3,2
TS (mN.m ⁻¹)	59,0
Condutividade (mS.cm ⁻¹)	0,33
Álcool (%)	3
COT (mg.L ⁻¹)	11.950
DQO (mg.L ⁻¹)	18.180
DBO (mg.L ⁻¹)	5.800
N total (mg.L ⁻¹)*	45,14
P total (mg.L ⁻¹)	0,188

*valor calculado

Tabela 11 - Teste de ecotoxicidade aguda do efluente bruto para microcrustáceos (*Daphnia similis*).

Indicador	Efluente bruto
CE50 (48hs)	0,61%
Fator de Toxicidade (FT)	526
Toxicidade	Tóxica

De acordo com a Tabela 10, tipicamente, o efluente apresenta uma forte cor rosa avermelhada, cor essa expressa neste trabalho pela absorbância no comprimento de onda de 554 nm. O efluente apresenta também uma baixa tensão superficial, que é decorrente da presença de Rodamina B e do etanol.

A carga orgânica é elevada. As possíveis fontes de carbono são a Rodamina B, o etanol e eventuais outros contaminantes. O resultado na análise de COT indica que o efluente bruto apresenta uma concentração de 11.950 mg.L⁻¹. Através da concentração de Rodamina B

verifica-se que 541,8 mg.L⁻¹ do C advém da Rodamina B, o que corresponde a apenas 4,5%. Os demais 95,5% são decorrentes da presença de etanol e eventuais outras substâncias. Esses componentes refletem em uma DBO 5.800 mg.L⁻¹ e uma DQO de 18.180 mg.L⁻¹. A relação DBO/DQO é de 0,32, o que demonstra a baixa biodegradabilidade e o baixo potencial do efluente ser tratado por processos biológicos.

As análises de nitrogênio no efluente bruto não puderam ser realizadas devido à necessidade de uma alta diluição do efluente. Assim, para a determinação do nitrogênio total, foi considerada a Rodamina B como a única fonte deste elemento. O cálculo considerou a massa de nitrogênio na molécula de Rodamina B e indicou que o efluente bruto apresenta 45,1 mg.L⁻¹ de nitrogênio total, no caso em sua integralidade como nitrogênio orgânico.

O procedimento de destilação para determinação da porcentagem de etanol na composição do efluente bruto indicou que o efluente bruto possui aproximadamente 3% de etanol em sua composição. A utilização do alcoômetro indicou praticamente o mesmo resultado.

A condutividade e a concentração de fósforo no efluente são baixas. Logo, pressupõe-se que o efluente é composto, basicamente, por água, etanol e Rodamina B.

Conforme apresentado na Tabela 11, a ecotoxicidade do efluente é muito elevada. A concentração efetiva para imobilidade de 50% da população de *Daphnia similis* em um período de 48 horas é apenas 0,61% da concentração inicial do efluente bruto. Fato esse confirmado pelo fator de toxicidade (FT) de 526, o qual expressa que o efluente deveria ser diluído 526 vezes para não causar efeitos tóxicos no microcrustáceo empregado como indicador.

4.2 TRATAMENTO DO EFLUENTE UTILIZANDO A REAÇÃO DE FENTON

O estudo de tratabilidade do efluente líquido utilizando o processo Fenton contemplou a determinação da condição ótima de reagentes. O parâmetro de resposta escolhido foi a absorbância. O tempo ótimo de oxidação foi determinado através do monitoramento da temperatura durante a reação.

A Tabela 12 apresenta a absorbância e o percentual de redução da absorbância de Rodamina B das amostras tratadas com diferentes proporções de Fe²⁺ e H₂O₂ na reação de Fenton.

Tabela 12 - Absorbância e o percentual de redução de absorbância do efluente bruto tratado com as diferentes proporções molares de Fe^{2+} e H_2O_2 . Absorbância e concentração inicial de Rodamina B do efluente bruto: 105 e 772 mg.L^{-1} , respectivamente.

Proporção molar	SF (g.L^{-1})	H_2O_2 (mL.L^{-1})	Absorbância	Redução da absorbância (%)
1/2,5	16,6	10	2,920	97,2
	33,2	20	0,037	100,0
	49,8	30	0,036	100,0
1/5	8,3	10	3,593	96,6
	16,6	20	0,074	99,9
	24,9	30	0,069	99,9
1/7,5	5,5	10	4,945	95,3
	11,1	20	0,101	99,9
	16,6	30	0,051	100,0
1/10	4,2	10	6,500	93,8
	8,3	20	0,224	99,8
	12,5	30	0,056	99,9
1/12,5	3,3	10	7,705	92,7
	6,6	20	0,798	99,2
	10,0	30	0,092	99,9

A concentração de peróxido de hidrogênio desempenha um papel crucial na eficiência do processo de degradação. No presente estudo, observou-se que o percentual de degradação do poluente aumenta com um aumento na dosagem de peróxido de hidrogênio. O mesmo ocorreu nos trabalhos de (Lin e Lo, 1997; Lin et al., 1999; Kang e Hwang, 2000; Eisenhauer, 1964). No entanto, deve-se tomar cuidado ao selecionar a dosagem de oxidante de operação. A porção não utilizada de peróxido de hidrogênio durante o processo de Fenton contribui para incremento da DQO (Lin e Lo, 1997) e, portanto, a quantidade em excesso não é recomendada. Além disso, a presença de peróxido de hidrogênio é prejudicial para muitos organismos (Ito et al., 1998) e irá afetar a eficiência de degradação de forma significativa em casos onde o processo Fenton é utilizado como um pré-tratamento à oxidação biológica ou em caso de despejo do efluente tratado em corpos receptores, podendo causar impactos aos organismos presentes. Outro efeito negativo do excesso do peróxido de hidrogênio é a eliminação dos radicais hidroxila gerados, conforme apresentado no item 2.3. Assim, a dosagem de peróxido de hidrogênio deve ser ajustada de tal forma que a quantidade total seja utilizada. Vários estudos na literatura indicam que a proporção Fe^{2+} e H_2O_2 é a chave para melhorar a eficiência do tratamento de Fenton. Tang e Tassos (1997) e Kochany e Lugowski (1998) apontaram que a ótima proporção Fe^{2+} e H_2O_2 tem que ser mantida para alcançar a

eficiência de degradação máxima, já que ambos os componentes podem capturar os radicais gerados e reduzir a quantidade de radicais disponíveis para degradar os substratos. Neste contexto, deve-se pensar se é possível reduzir as quantidades de Fe^{2+} e H_2O_2 desde que sua relação ideal seja mantida constante.

De acordo com a Tabela 12, percebe-se que as amostras tratadas com proporções de reagentes onde o peróxido de hidrogênio foi fixado em 20 e 30 mL.L^{-1} foram as que apresentaram as absorvâncias mais baixas e, por consequência, maior remoção de cor. A condição de 11,1 g.L^{-1} de SF e 20 mL.L^{-1} de H_2O_2 , cuja proporção molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ é de 1/7,5, foi uma condição que proporcionou uma alta descoloração (absorvância de 0,101 e eficiência de 99,9%) com um consumo não tão alto de reagentes.

Entendeu-se que essa proporção merecia ser melhor estudada, de forma que se optou por realizar um estudo mais detalhado, com repetições, nesta proporção de reagentes, com o intuito de se fazer um ajuste mais fino da concentração de reagentes.

A Tabela 13 apresenta os resultados de absorvância, redução da absorvância (%), concentração de COT, redução do COT (%), a relação Rodamina B/COT e a TS das amostras geradas nos ensaios realizados utilizando os reagentes na proporção $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ de 1/7,5 com o H_2O_2 fixado em 5, 10, 15, 20, 25 e 30 mL.L^{-1} . As Figuras 16 e 17 apresentam os percentuais de redução da absorvância e de COT, respectivamente, em função da concentração de reagente, utilizando a proporção molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ de 1/7,5.

Tabela 13 - Absorbância, redução da absorbância, COT, redução do COT, relação Rodamina B e TS das amostras geradas nos ensaios realizados utilizando diferentes concentrações de reagentes na proporção molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ de 1/7,5.

		Absorbância		Redução da absorbância (%)		COT (mg.L ⁻¹)		Redução de COT (%)		Relação Rodamina B/COT		TS (mN.m ⁻¹)	
Efluente bruto		105,06		-		11950		-		0,065		58,95	
SF (g.L ⁻¹)	H ² O ² (mL.L ⁻¹)	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ
2,8	5	17,44	0,96	83,4	0,91	1216,4	444,84	89,8	3,72	0,113	0,03	55,7	0,68
5,5	10	3,42	0,23	96,7	0,22	1032,7	202,12	91,4	1,69	0,025	0,01	60,6	0,32
8,3	15	0,52	0,06	99,5	0,05	825,7	26,04	93,1	0,22	0,004	0,00	63,1	0,37
11,1	20	0,15	0,05	99,9	0,05	804,9	21,14	93,3	0,18	0,001	0,00	64,4	0,30
13,8	25	0,04	0,01	100,0	0,01	694,8	60,35	94,2	0,51	0,000	0,00	68,1	0,54
16,6	30	0,04	0,03	100,0	0,03	625,7	33,02	94,8	0,28	0,000	0,00	69,6	0,36

σ - desvio padrão

\bar{X} - média

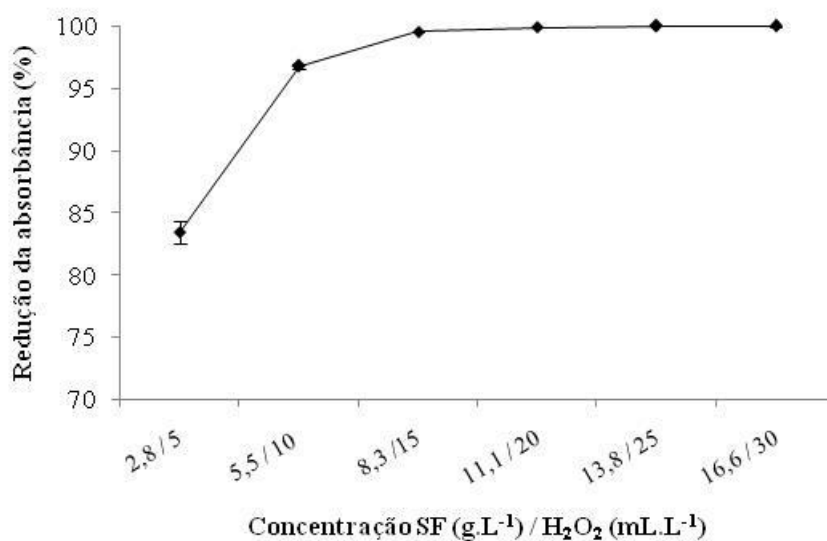


Figura 16 - Redução da absorbância em função da concentração de reagentes na proporção molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ de 1/7,5.

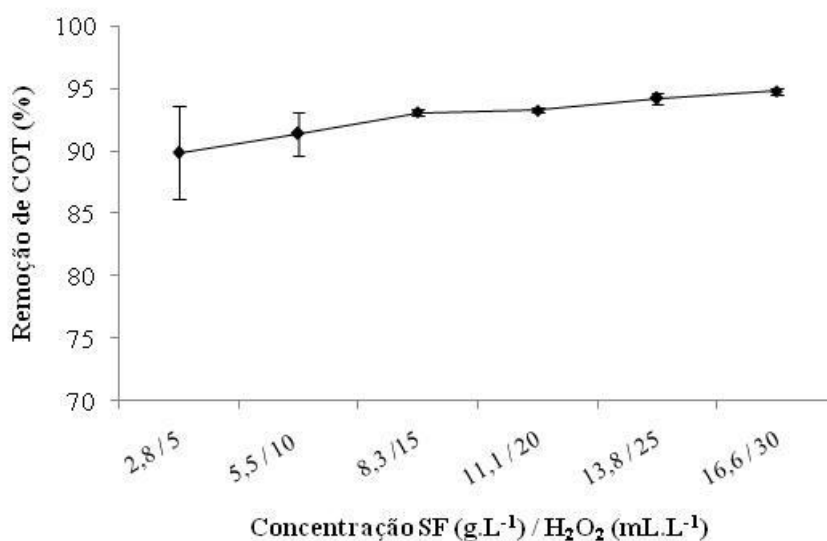


Figura 17 - Remoção de COT em função da concentração de reagentes na proporção molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ de 1/7,5.

Analisando os dados apresentados na Tabela 13 e na Figura 16, é possível perceber que a partir da concentração de $\text{SF}/\text{H}_2\text{O}_2$ de $5,5 \text{ g.L}^{-1}/10 \text{ mL.L}^{-1}$ foram obtidos altos percentuais médios de redução da absorbância, superiores a 96%. As amostras tratadas com as concentrações $\text{SF}/\text{H}_2\text{O}_2$ de $8,3 \text{ g.L}^{-1}/15 \text{ mL.L}^{-1}$ e $11,1 \text{ g.L}^{-1}/20 \text{ mL.L}^{-1}$, apesar de terem atingido percentuais de redução da absorbância muito próximo dos 100%, ainda apresentavam Rodamina B não degradada em quantidade que lhes conferia coloração percebida a olho nu (respectivamente $3,39$ e $0,62 \text{ mg.L}^{-1}$). Analisando os valores dos desvios padrões, pode-se verificar que os resultados de absorbância apresentaram baixa variabilidade, com uma tendência de decréscimo das concentrações mais baixas para as mais altas.

A Tabela 13 e a Figura 17 apresentam os valores de COT. Pode-se verificar que a concentração residual de COT chegou à faixa de 600 a 700 mg.L^{-1} com percentuais de remoção próximos a 95%. É possível perceber que os percentuais médios de redução de COT são inferiores aos de redução da absorbância. A reação de Fenton possibilita alta degradação da Rodamina B, inclusive clarificando o efluente. No entanto, os produtos intermediários da degradação da Rodamina B e dos demais constituintes do efluente, não mineralizados, são responsáveis pelo COT residual nas amostras tratadas. No caso do efluente em estudo, um grande problema no tratamento se refere à alta concentração dos contaminantes. Há um residual de carbono considerável no efluente tratado mesmo se obtendo bons resultados de redução de COT, na ordem de 90%. Os resultados das análises de COT apresentaram uma

variabilidade maior quando comparado com as de absorbância, também com uma tendência de decréscimo das concentrações mais baixas para as mais altas.

Altas taxas de mineralização do carbono em estudos utilizando POA's foram alcançadas em experimentos utilizando soluções sintéticas com baixas concentrações de Rodamina B, como em Gan e Li (2013) e Hou et al. (2011), onde a taxa chegou próximo ou atingiu os 100%. O estudo desenvolvido por Guo et al. (2014) obteve uma taxa de mineralização de Rodamina B de 66%. Cuiping et al. (2011) reduziram em 47% da DQO inicial. Torrades e García-Montaña (2014) obtiveram uma redução de 63% da DQO de um efluente real de uma empresa de tingimento de tecidos utilizando o processo Fenton convencional. Os corantes utilizados no processo de tingimento foram o LANASET® e o DIANIX®.

A relação Rodamina B/COT diminui na medida em que aumenta a concentração de reagentes, indicando que os radicais hidroxila gerados na reação de Fenton tendem a oxidar primeiramente a Rodamina B ao invés dos demais constituintes orgânicos do efluente.

A TS aumentou na medida em que a concentração de reagentes aumentou, indicando que a degradação da Rodamina B e dos demais constituintes orgânicos presentes no efluente favorece o aumento desse parâmetro no meio aquoso.

Através da utilização do alcoômetro, foi possível perceber que a reação de Fenton foi capaz de remover todo o etanol presente. Durante o decorrer da reação de Fenton foi identificado o cheiro de CH_3COOH (ácido acético), indicando que o etanol estava sendo degradado pelo radical hidroxila. Este fato também foi observado por Walling e Kato (1971), que identificaram a formação de CH_3COOH em um estudo sobre a oxidação de álcoois pela reação de Fenton.

A Figura 18 apresenta a tensão superficial do efluente bruto e das amostras tratadas utilizando os reagentes na proporção molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ de 1/7,5.

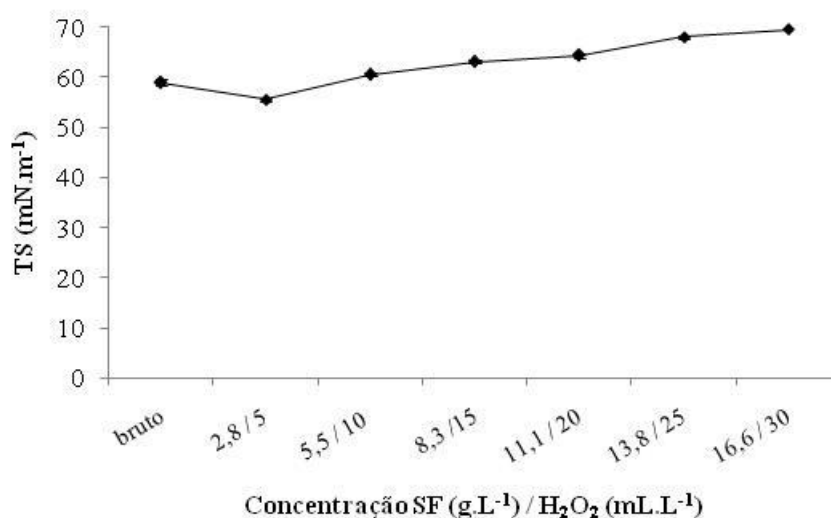


Figura 18 - Tensão superficial do efluente bruto e das amostras tratadas utilizando os reagentes na proporção molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ de 1/7,5.

Exceto pelo resultado das amostras tratadas com a concentração 2,8 g.L⁻¹ de SF e 5 mL.L⁻¹ de H₂O₂, a TS das amostras aumenta na medida em que aumenta a concentração de reagentes, indicando a degradação da Rodamina B, do etanol e dos demais poluentes. A redução da TS nas amostras tratadas com essa concentração pode ser decorrente de subprodutos da decomposição de compostos orgânicos do efluente. Nessa condição, é provável que haja a presença de compostos com capacidade de redução da TS maior do que a da Rodamina B e do álcool. Nas demais concentrações, o aumento da TS indica a degradação desses compostos.

A Tabela 14 apresenta a geração de lodo em cada uma das concentrações estudadas. Pode-se perceber que a geração de lodo aumenta na medida em que aumenta a concentração de SF. A geração de lodo apresentou o mesmo comportamento em outros trabalhos onde o processo Fenton foi estudado (Barros et al., 2006; Rodrigues, 2015).

Tabela 14 - Geração de lodo gerado nas amostras tratadas utilizando os reagentes na proporção molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ de 1/7,5.

SF (g.L⁻¹)	H₂O₂ (mL.L⁻¹)	Massa de lodo (g.L⁻¹)
2,8	5	1,43
5,5	10	2,82
8,3	15	4,05
11,1	20	5,51
13,8	25	6,80
16,6	30	8,20

Considerando que o objetivo nessa etapa do estudo é reduzir a concentração de Rodamina B e, por consequência, a coloração a níveis baixos e deixar o polimento final de remoção de Rodamina B para a adsorção, optou-se por adotar como a dosagem ótima a concentração 11,1 g.L⁻¹ de SF e 20 mL.L⁻¹ de H₂O₂.

Os valores reportados das quantidades de reagentes necessárias para tratar efluentes sintéticos contendo 20-300 mg.L⁻¹ de Rodamina B não são tão elevados e geralmente variam de 0,013-0,5 g.L⁻¹ de SF e 17-584 mg.L⁻¹ de H₂O₂ (Kuo, 1992; Solozhenko et al., 1995). No entanto, também é descrito na literatura que o tratamento de efluentes reais pelo processo Fenton requer doses muito mais elevadas do que os efluentes sintéticos com o mesmo teor de corante para obter a mesma eficiência de tratamento (Kang e Chang, 1997; Kuo, 1992; Hofl et al., 1997). Isso provavelmente se deve à presença de outras substâncias no efluente, que podem consumir os radicais hidroxila gerados na reação de Fenton em sua oxidação ou acabam interferindo negativamente no processo. Portanto, ao avaliar a quantidade de reagentes necessária para tratar um efluente real, é prioritário considerar a sua carga orgânica total.

Kuo (1992) utilizou 0,666 g.L⁻¹ de SF e 2.042 mg.L⁻¹ de H₂O₂ em um efluente com DQO de 2.000 mg.L⁻¹. Perez et al. (2002) utilizou 0,4 g.L⁻¹ de Fe^{2+} e 10.000 mg.L⁻¹ de H₂O₂ para tratar um efluente com DQO de 1.600 mg.L⁻¹. Gulkaya et al. (2006) utilizou 5,5 g.L⁻¹ de SF e 385.000 mg.L⁻¹ de H₂O₂ em um efluente contendo DQO de 2.400 mg.L⁻¹.

O efluente utilizado no presente estudo apresenta COT de 11.950 mg.L⁻¹ (ver Tabela 10). Foi possível, através da reação de Fenton, atingir remoção de 93 % de COT com a concentração ótima de 11,1 g.L⁻¹ de SF e 20 mL.L⁻¹ de H₂O₂.

A Figura 19 apresenta uma imagem ilustrativa da metodologia desenvolvida na Fase 1 do presente estudo, onde definiu-se a melhor proporção molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ de 1/7,5 e, utilizando

essa proporção, a concentração ótima de $11,1 \text{ g.L}^{-1}$ de SF e 20 mL.L^{-1} de H_2O_2 . Faz-se a ressalva, que para outras amostras do mesmo efluente, as concentrações podem diferir.

Proporção	SF (g.L^{-1})	H_2O_2 (mL.L^{-1})
1/2,5	16,6	10
	33,2	20
	49,8	30
1/5	8,3	10
	16,6	20
	24,9	30
1/7,5	5,5	10
	11,1	20
	16,6	30
1/10	4,2	10
	8,3	20
	12,5	30
1/12,5	3,3	10
	6,6	20
	10,0	30

Figura 19 - Metodologia desenvolvida na Fase 1.

A Figura 21 apresenta as etapas envolvidas e seus respectivos tempos no ensaio da reação de Fenton e detalha o aspecto do efluente ao longo do tempo utilizando a concentração ótima de $11,1 \text{ g.L}^{-1}$ de SF e 20 mL.L^{-1} de H_2O_2 . Verifica-se uma intensa formação de bolhas e de espuma nos estágios iniciais, o que ameniza ao final da reação. É importante ressaltar que a reação de Fenton é um processo exotérmico. A variação da temperatura é apresentada na Figura 20. A temperatura atinge 34°C , um acréscimo de aproximadamente 12°C da temperatura ambiente no dia do experimento.

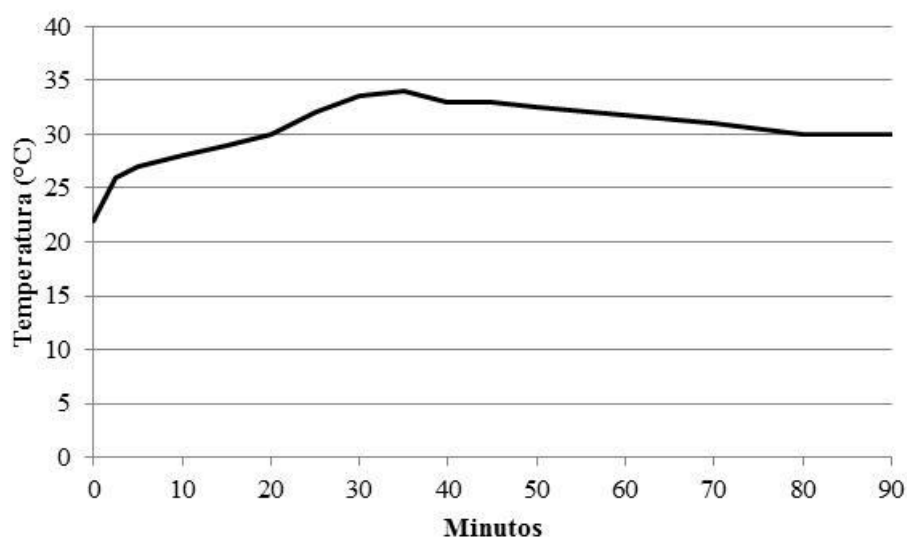


Figura 20 - Variação da temperatura da amostra ao longo do tempo em ensaio utilizando a concentração ótima de reagentes.

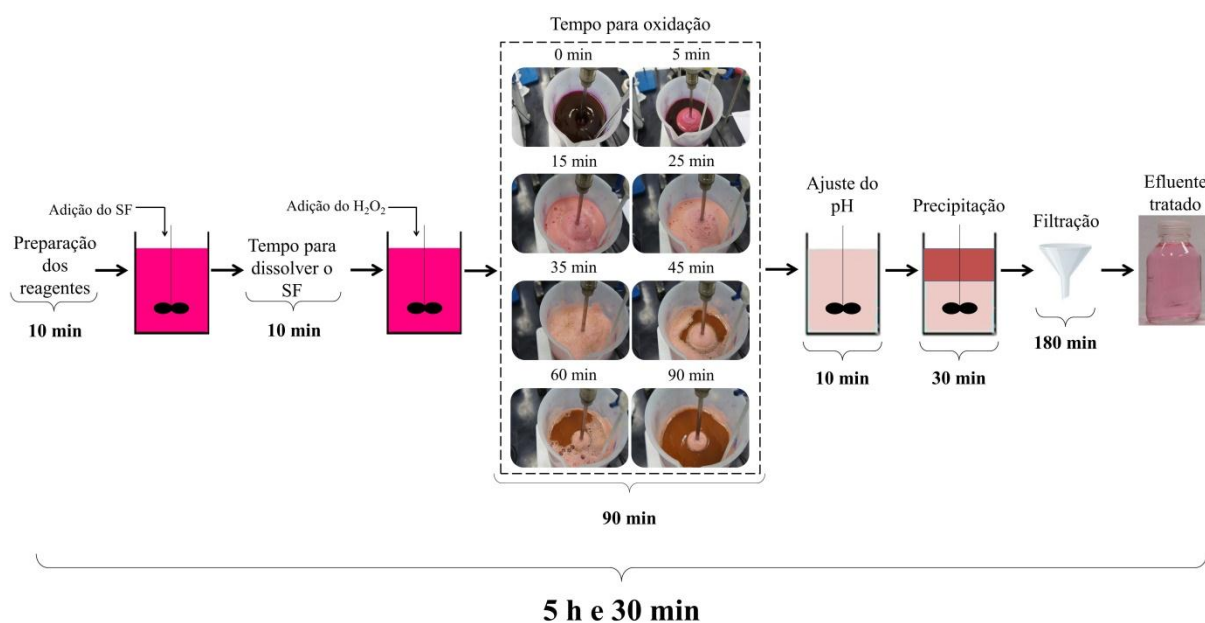


Figura 21 - Etapas envolvidas e seus respectivos tempos no ensaio da reação de Fenton e o aspecto do efluente ao longo do tempo para o tratamento do efluente contendo Rodamina B utilizando a concentração ótima de $11,1 \text{ g.L}^{-1}$ de SF e 20 mL.L^{-1} de H_2O_2 .

De acordo com a Figura 20, a temperatura começa a aumentar logo após a mistura dos reagentes na amostra de efluente bruto. A temperatura segue aumentando até atingir o seu pico de 34°C aos 35 minutos. A geração de espuma, indicativo da geração de O_2 , segue o mesmo comportamento, conforme apresentado na Figura 21. A partir dos 35 minutos, tanto a

temperatura quanto a geração de espuma começam a diminuir, indicando que a geração do radical hidroxila já não ocorre mais ou ocorre em taxas muito baixas. Ao final do experimento, é evidente a não geração de espuma. Dessa forma, adotou-se 90 minutos como o tempo ideal de oxidação utilizando a concentração ótima de reagentes 11,1 g.L⁻¹ de SF e 20 mL.L⁻¹ de PR. O tempo total requerido para realização da reação de Fenton foi de 5 h e 30 min.

4.3 ESTUDO DO EMPREGO DA ADSORÇÃO COMO PROCESSO ADICIONAL

O estudo do emprego da adsorção como processo adicional contemplou a determinação da condição ótima de adsorção, considerando o tipo de adsorvente e sua concentração, o pH e o tempo de contato.

4.3.1 Determinação do adsorvente ótimo

Diferentes concentrações de CAP, CCA e CAG foram utilizadas nos ensaios iniciais do estudo de adsorção. O efluente usado nos ensaios foi previamente tratado pela reação de Fenton utilizando a concentração ótima de SF e H₂O₂. As Tabelas 15, 16 e 17 apresentam a absorvância, a redução da absorvância e a TS das amostras tratadas com os adsorventes.

Tabela 15 - Absorvância, redução da absorvância e tensão superficial das amostras oriundas do processo Fenton e tratadas por adsorção com CAP.

	Absorvância		Redução da absorvância (%)		TS (mN.m ⁻¹)	
Efluente pós Fenton	0,162		-		64,20	
Concentração de CAP (g.L⁻¹)	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ
0,125	0,021	0,0004	86,9	0,23	53,0	1,0
0,25	0,014	0,0001	91,2	0,04	56,1	0,6
0,5	0,005	0,0002	96,8	0,11	57,6	1,5
1,0	0,004	0,0000	97,5	0,00	57,9	0,4
2,0	0,003	0,0001	98,2	0,07	59,3	0,6

σ - desvio padrão

\bar{X} - média

Todas as concentrações de CAP geraram amostras com baixa absorvância (Tabela 15). Os maiores percentuais de redução (próximos de 100%) foram obtidos com as concentrações acima de 0,5 g.L⁻¹. A partir dessa concentração, as amostras geradas ficaram clarificadas e isentas de cor. Pode-se perceber que em todas as dosagens de CAP a TS apresentou valores inferiores à do efluente inicial (64,20 mN.m⁻¹). Porém, houve uma tendência de aumento da tensão superficial na medida em que aumenta a concentração de CAP. Avaliando-se os desvios-padrões, os resultados obtidos apresentaram uma baixa variabilidade.

Tabela 16 - Absorvância, redução da absorvância e tensão superficial das amostras oriundas do processo Fenton e tratadas por adsorção com CCA.

	Absorvância		Redução da absorvância (%)		TS (mN.m ⁻¹)	
Efluente pós Fenton	0,174		-		61,20	
Concentração de CCA (g/L)	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ
0,125	0,163	0,006	6,1	3,7	60,8	0,3
0,25	0,155	0,003	10,7	1,8	63,0	1,8
0,5	0,124	0,016	28,5	9,3	62,4	0,7
1,0	0,087	0,004	50,0	2,1	65,0	1,2
2,0	0,061	0,006	64,9	3,6	64,4	1,1

σ - desvio padrão

\bar{X} - média

A CCA atingiu percentuais de redução de absorvância inferiores aos do CAP (Tabela 16). Na maior dosagem, 2,0 g.L⁻¹, foi possível atingir somente 65% de remoção de cor. O residual de Rodamina ainda conferia uma leve cor, não se enquadrando no objetivo desta etapa de descolorir plenamente o efluente. Contudo, a TS aumentou na medida em que se aumentou concentração de CCA. Exceto pelos resultados obtidos com a concentração 0,125 g.L⁻¹, os valores de TS foram superiores ao do efluente inicial (61,20 mN.m⁻¹). Conforme os desvios-padrão apresentados, os dados de absorvância e de TS obtidos apresentaram maior variabilidade.

Tabela 17 - Absorbância, redução da absorbância e tensão superficial das amostras oriundas do processo Fenton e tratadas por adsorção com CAG.

	Absorbância	Redução da absorbância (%)	TS (mN.m^{-1})
Efluente pós Fenton	0,206	-	62,03
Concentração de CAG (g/L)	rep 1	rep 1	rep 1
0,125	0,156	24,3	56,5
0,25	0,162	21,4	56,9
0,5	0,175	15,0	52,9
1,0	0,151	26,7	54,7
2,0	0,160	22,3	53,8

O CAG foi o adsorvente que apresentou os piores resultados (Tabela 17). O adsorvente apresentou baixa eficiência na remoção de Rodamina B. A TS apresentou-se abaixo do valor da amostra inicial ($62,03 \text{ mN.m}^{-1}$) em todas as concentrações estudadas. Ao realizar a primeira repetição, percebe-se que os resultados de redução da absorbância estavam bastante inferiores aos dos obtidos com os outros adsorventes. Sendo assim, optou-se por realizar outras repetições do experimento.

As Figuras 22, 23 e 24 apresentam o aspecto visual das amostras tratadas com cada um dos três adsorventes estudados.

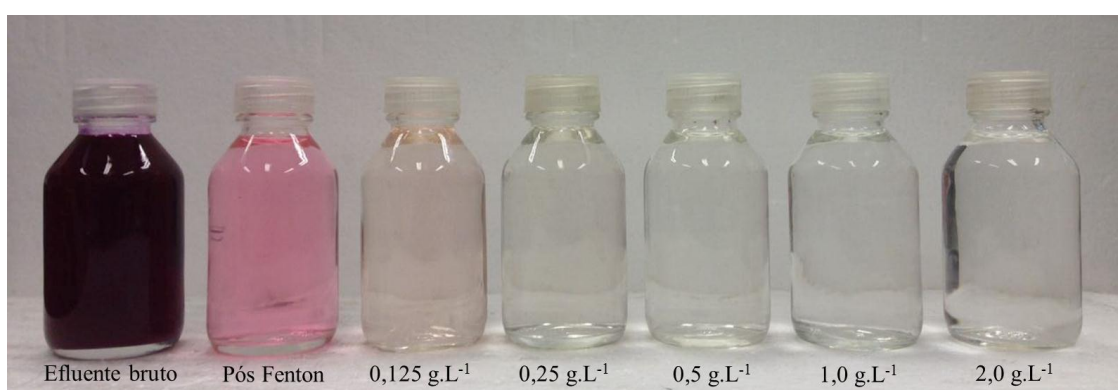


Figura 22 - Amostras de efluente bruto, tratado pela reação de Fenton e tratadas por adsorção com diferentes concentrações de CAP.

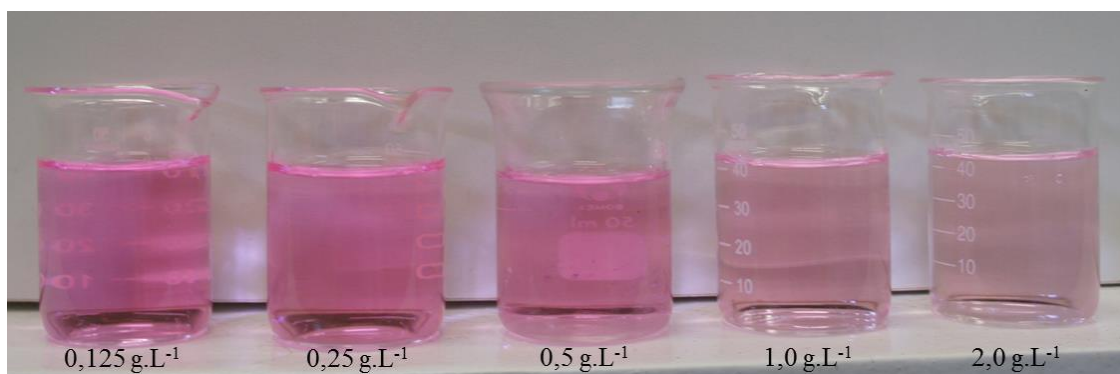


Figura 23 - Amostras do efluente oriundo da reação de Fenton tratado por adsorção com diferentes concentrações de CAP.

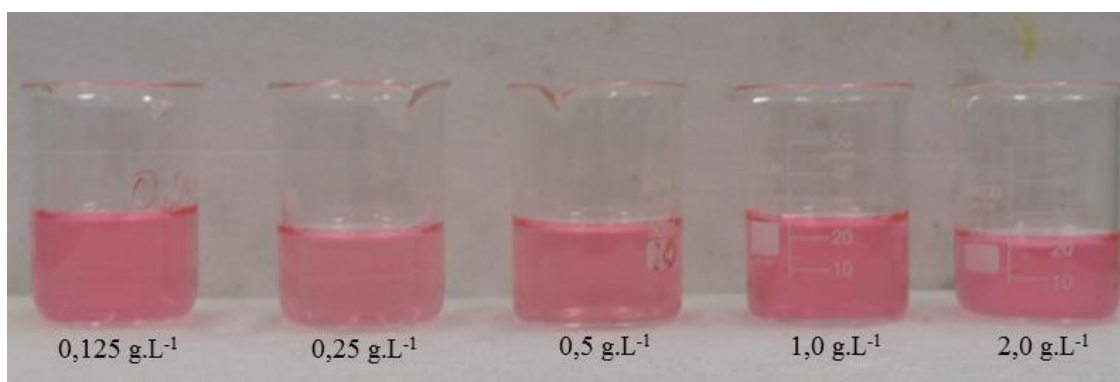


Figura 24 - Amostras do efluente oriundo da reação de Fenton tratado por adsorção com diferentes concentrações de CAG.

As Figuras 25 e 26 apresentam, respectivamente, a redução da absorbância e a TS das amostras tratadas com os diferentes adsorventes. Em relação à remoção de cor, o desempenho do CAP foi bastante superior em relação à CCA e ao CAG em todas as concentrações estudadas. Com a concentração 0,5 g.L⁻¹ foi possível atingir níveis muito próximos de 100% de descolorimento, resultando em amostras bem clarificadas. O melhor resultado com a CCA foi obtido com a concentração de 2,0 g.L⁻¹. Como já comentado, as amostras tratadas nessa condição apresentaram cor visível a olho nu, indicando a presença residual do corante Rodamina B. Porém, a CCA foi o adsorvente que deixou a TS mais próxima do valor da TS da água pura (72,8 mN.m⁻¹ a 20 °C) em todas as concentrações estudadas.

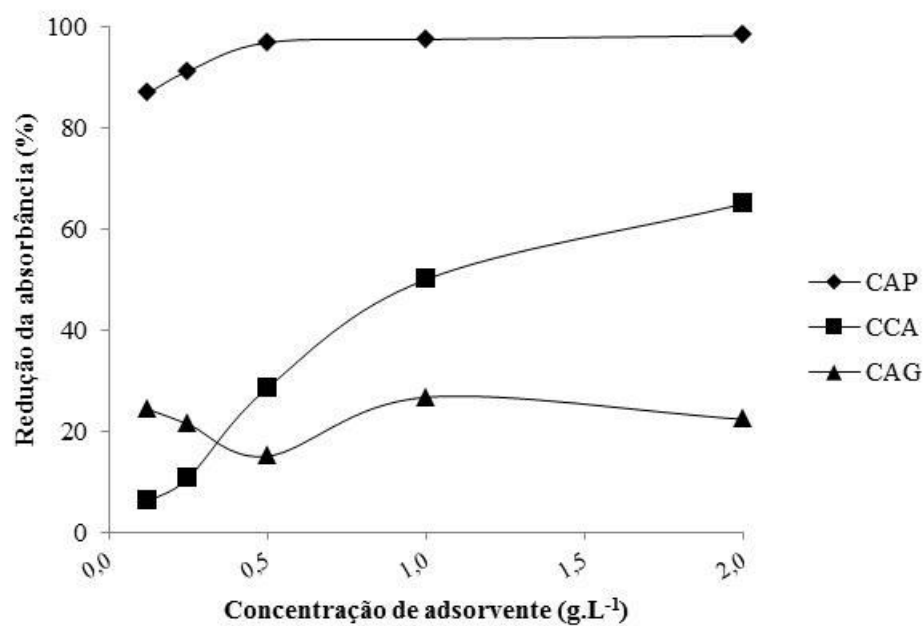


Figura 25 - Redução da absorbância de uma amostra oriunda do processo Fenton em função da concentração de CAP, CCA e CAG aplicados no processo de adsorção.

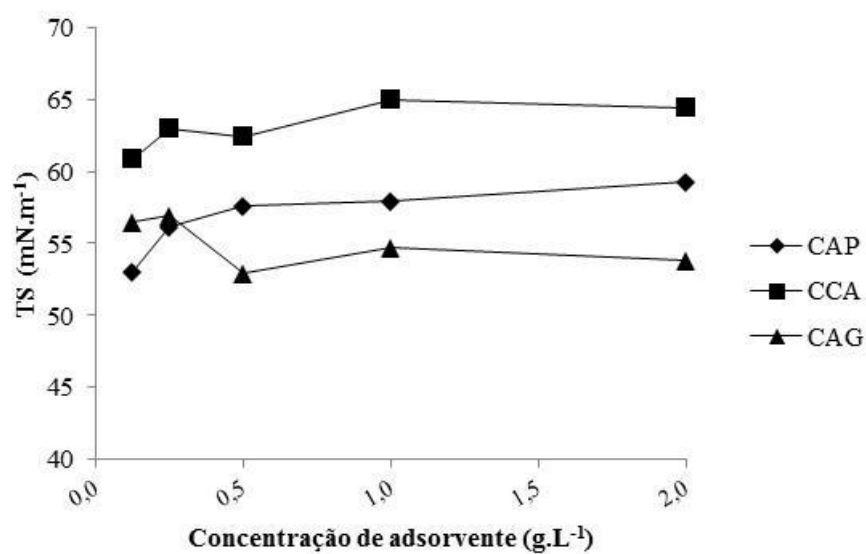


Figura 26 - Tensão superficial de uma amostra oriunda do processo Fenton em função da concentração de CAP, CCA e CAG aplicados no processo de adsorção.

Após a reação de Fenton, o etanol foi removido do meio, restando uma solução aquosa com um residual de Rodamina B e, acredita-se, uma gama de produtos da degradação deste corante. A remoção de cor residual foi efetuada com sucesso com o carvão ativado em pó, confirmando o êxito do CAP como adsorvente de corantes orgânicos em meio aquoso (Iqbal e Ashiq, 2007; Hayeeye et al., 2014). A cinza de cascas de arroz não obteve o mesmo êxito nas concentrações estudadas, promovendo uma remoção de cor somente parcial mesmo em dosagens altas. Sumanjit e Prasad (2001) obtiveram sucesso na adsorção dos corantes violeta ácido 54, violeta ácido 17, azul ácido 15, violeta ácido 49 e ácido vermelho 119 e Chen et al. (2012) na adsorção de Azul de Metileno com CCA aplicando dosagens de 10 g.L^{-1} . Outras questões referentes à adsorção de corantes em CCA são abordadas na revisão bibliográfica de Ahmaruzzaman e Gupta (2011). Mas, na minha concepção, dosagens de 10 g.L^{-1} são demasiadamente altas para um processo de polimento. Assim optou-se pelo CAP. A maior eficiência do CAP na remoção de cor pode ser explicada pela sua menor granulometria e maior área superficial disponível (Tabela 6).

Contudo, a CCA foi mais eficiente na remoção de substâncias tensoativas, subprodutos da degradação da Rodamina. A tensão superficial aumentou na medida em que se aumentou a concentração de CCA a valores acima dos obtidos com o CAP. Isso pode ser explicada pela interação eletrostática do grupo amina com a sílica presente nas cinzas de casca de arroz na faixa neutra ou levemente alcalina de pH (Fuerstenau e Fuerstenau, 1982).

Considerando que o objetivo da adsorção seria, primeiramente, a redução da absorbância, optou-se pelo uso do CAP para estudos mais detalhados. A Tabela 18 apresenta os valores médios e desvio padrão da concentração de COT residual e da remoção do COT nas amostras tratadas com o CAP nas diferentes concentrações aplicadas. A Figura 27 ilustra, de forma visual, os resultados de remoção de COT em função da concentração.

Tabela 18 – COT e redução de COT de amostras oriundas do processo Fenton e tratadas por adsorção com CAP.

	COT (mg.L ⁻¹)		Redução de COT (%)	
Efluente pós Fenton	1063,8		-	
Concentração de CAP (g.L ⁻¹)	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ
0,125	778,2	290,2	26,9	27,3
0,250	711,3	153,5	33,1	14,4
0,5	812,7	323,1	23,6	30,4
1,0	763,6	303,4	28,2	28,5
2,0	799,2	28,0	24,9	2,6

σ - desvio padrão

\bar{X} - média

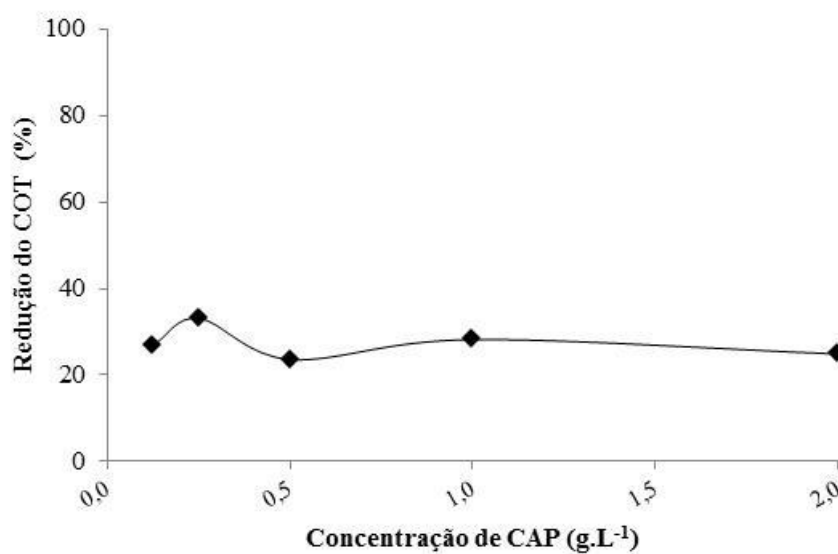


Figura 27 - COT residual de uma amostra oriunda do processo Fenton em função da concentração de CAP aplicada no processo de adsorção.

Pode-se verificar que o processo de adsorção, mesmo variando a concentração de CAP, não promove valores superiores de remoção de COT do que 30%. Os valores de redução de absorvância são bastante superiores quando comparados aos percentuais de redução do COT, mostrando que o uso do carvão ativado possui maior capacidade de remoção da Rodamina B do que o restante dos compostos orgânicos presentes no efluente tratado após

a reação de Fenton. Chama também a atenção a alta variabilidade dos resultados, representado pelos altos desvios-padrão obtidos.

Com a concentração de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de CAP foi possível descolorir totalmente o efluente. Essa foi então a concentração escolhida para ser utilizada no estudo do efeito do pH na adsorção.

4.3.2 Determinação do pH ótimo

A Tabela 19 apresenta os resultados do estudo do efeito do pH sobre a adsorção com CAP. As Figuras 28, 29 e 30 apresentam a redução da absorbância, a redução do COT e a TS das amostras tratadas em função do pH, respectivamente.

Tabela 19 - Absorbância, redução da absorbância, COT, redução do COT e tensão superficial de um amostra oriunda do Processo Fenton tratada por adsorção com $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de CAP em função do pH.

	Absorbância		Redução da absorbância (%)		COT (mg.L^{-1})		Redução de COT (%)		TS (mN.m^{-1})	
Efluente pós Fenton	0,175		-		1149,2		-		62,05	
pH	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ
6	0,000	0,0003	99,9	0,18	789,2	48,7	31,3	4,2	55,6	1,2
7	0,001	0,0006	99,3	0,36	812,8	8,8	29,3	0,8	56,6	1,6
8	0,005	0,0002	96,8	0,11	799,2	28,0	30,5	2,4	57,6	1,5
9	0,003	0,0018	98,0	1,13	780,9	22,7	32,0	2,0	58,0	2,8

σ - desvio padrão

\bar{X} - média

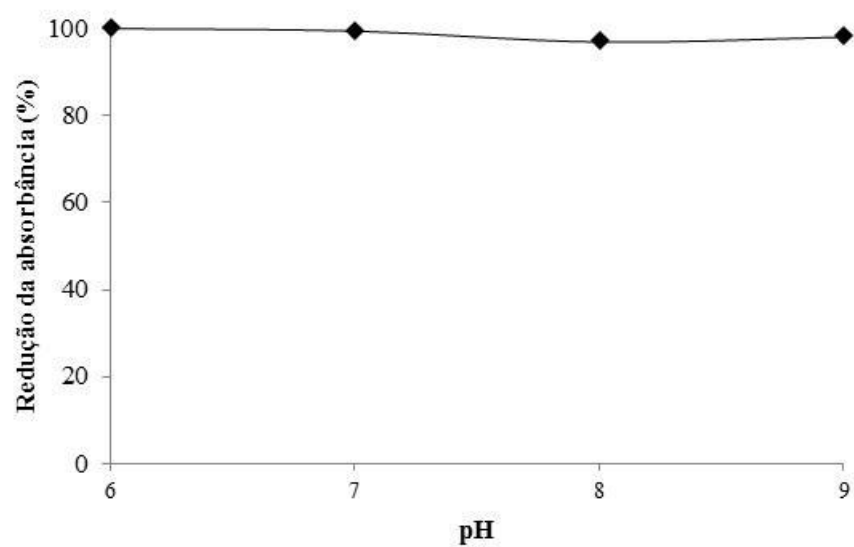


Figura 28 - Percentual de redução da absorbância de uma amostra oriunda do processo Fenton tratada por adsorção com $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de CAP em função do pH.

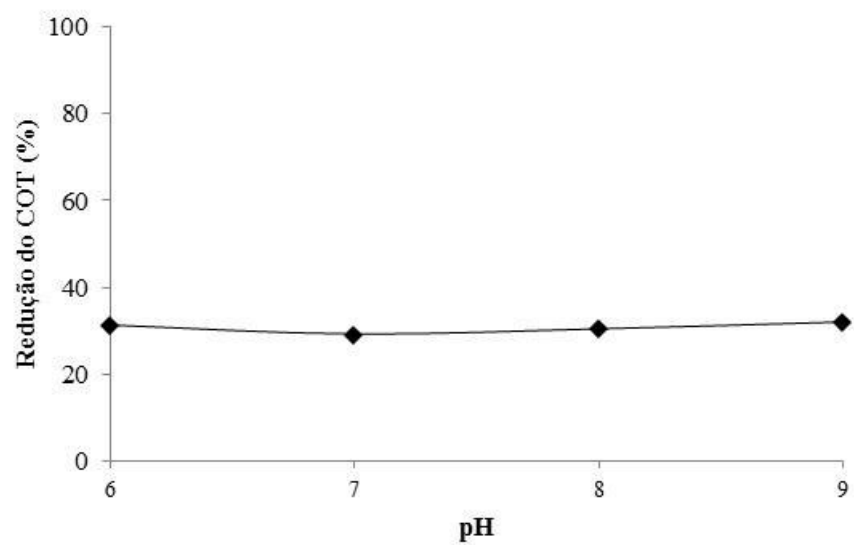


Figura 29 - Percentual de redução de COT de uma amostra oriunda do processo Fenton tratada por adsorção com $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de CAP em função do pH.

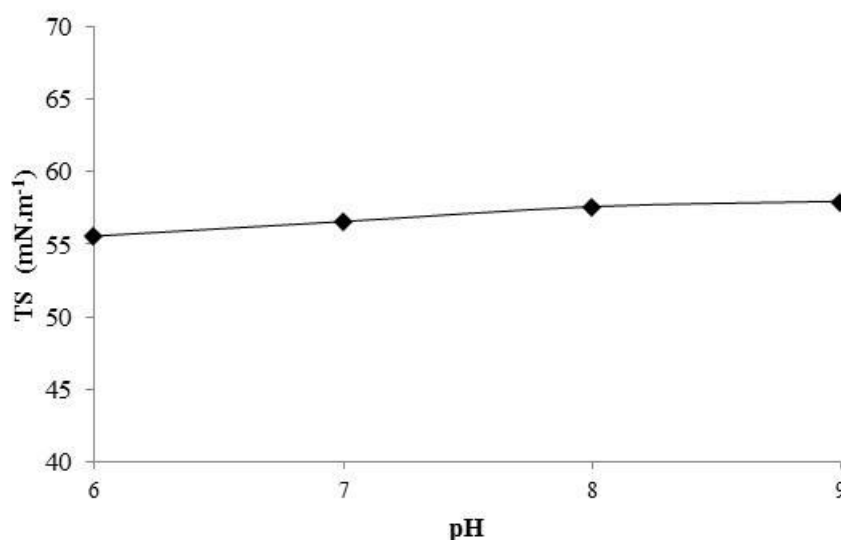


Figura 30 – Tensão superficial de uma amostra oriunda do processo Fenton tratada por adsorção com 0,5 g.L⁻¹ de CAP em função do pH.

Pode-se observar que o pH não exerce, pelo menos na faixa de 6 a 9, influência sobre a redução da absorbância e redução do COT e a tensão superficial. A TS média aumentou ligeiramente na medida em que o pH aumentou.

O pH da solução pode alterar a carga superficial do adsorvente, o grau de ionização da molécula de adsorvato e a extensão da dissociação de grupos funcionais nos locais ativos do adsorvente (Nandi et al., 2009). Hayeeye et al. (2014) avaliou o efeito do pH (2 a 13) sobre a adsorção da Rodamina B em dois tipos de carvão ativado (comercial e obtido através do pericarpo de frutas). A massa adsorvida apresentou ligeiro aumento até o pH 10, sendo constante após essa faixa no caso do carvão ativado obtido através do resíduo. Já o carvão ativado comercial praticamente não apresentou diferença na adsorção em todas as faixas de pH estudadas.

Assim, optou-se por seguir o estudo de adsorção sem alteração do pH, já que o mesmo não influenciou o desempenho do adsorvente na adsorção da Rodamina B e do COT. Portanto, os ensaios para determinação do tempo de contato ótimo foram conduzidos utilizando 0,5 g.L⁻¹ de CAP e em pH 8,0.

4.3.3 Determinação do tempo de contato ótimo

A Tabela 20 apresenta os resultados do estudo do tempo de contato sobre a adsorção com CAP. Utilizou-se a concentração de 0,5 g.L⁻¹ de CAP e o pH não foi ajustado após a

reação de Fenton (mantido em 8,0). Esse ensaio foi realizado com apenas uma repetição. As Figuras 31, 32 e 33 apresentam a redução da absorbância, a redução do COT e a TS das amostras tratadas em função diferentes tempos de contato, respectivamente.

Tabela 20 – Absorbância, redução da absorbância, COT, redução do COT e tensão superficial de um amostra oriunda do Processo Fenton tratada por adsorção com $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de CAP e em pH 8,0 em função do tempo de contato.

	Absorbância	Redução da absorbância (%)	COT (mg.L^{-1})	Redução de COT (%)	TS (mN.m^{-1})
Effluente pós Fenton	0,175	-	1149,2	-	62,05
Tempo de agitação (min)	rep 1	rep 1	rep 1	rep 1	rep 1
5	0,0280	82,7	933,8	18,7	53,1
10	0,0206	87,2	630,2	45,2	53,5
15	0,0168	89,6	951,4	17,2	57,2
30	0,0260	83,9	912,8	20,6	54,8
60	0,0092	94,3	941,9	18,0	55,6
120	0,0050	96,9	771,8	32,8	54,7

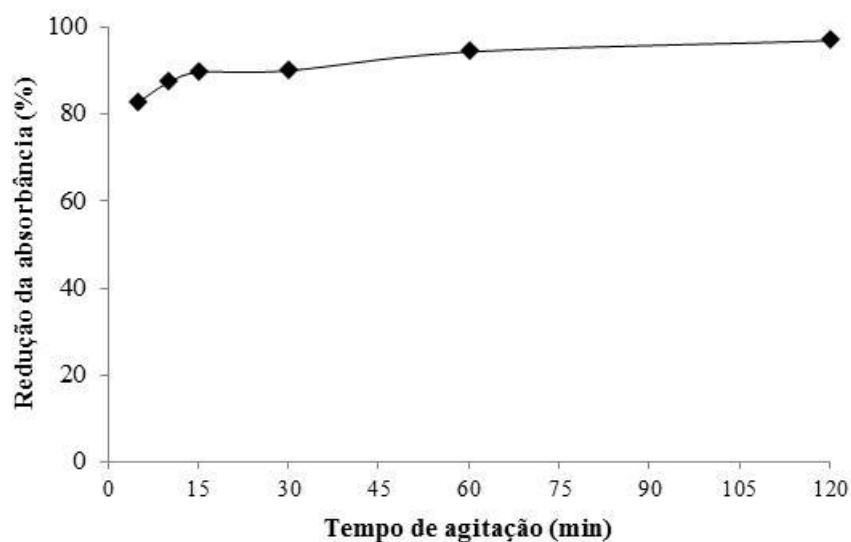


Figura 31 - Percentual de redução da absorbância de uma amostra oriunda do processo Fenton tratada por adsorção com $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de CAP, em pH 8,0, em função do tempo de contato.

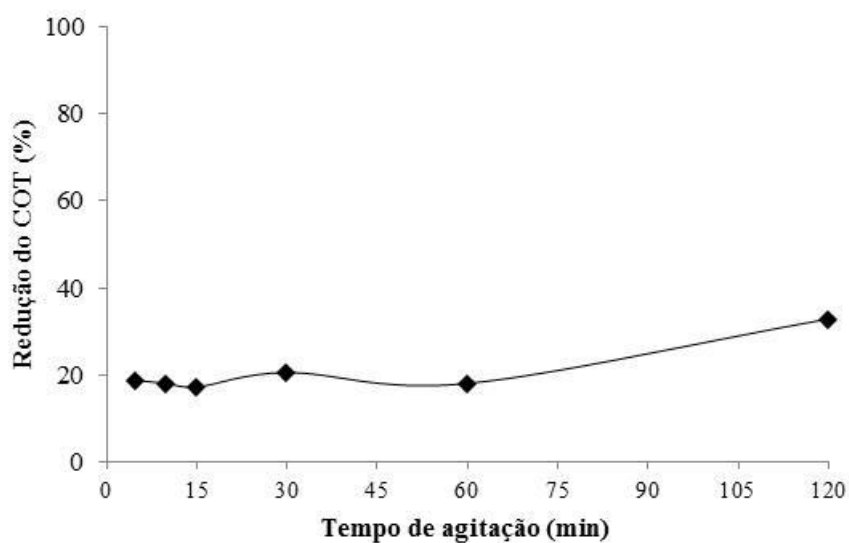


Figura 32 - Percentual de redução de COT de uma amostra oriunda do processo Fenton tratada por adsorção com $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de CAP, em pH 8,0, em função do tempo de contato.

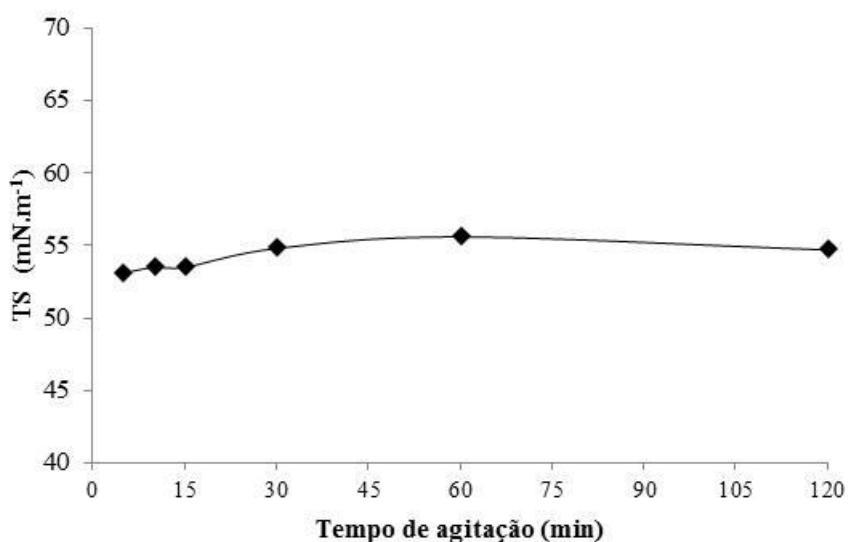


Figura 33 - Variação da TS de uma amostra oriunda do processo Fenton tratada por adsorção com $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de CAP, em pH 8,0, em função do tempo de contato.

Os resultados de redução média de absorvância indicam que o tempo de contato exerce influência sobre esse parâmetro no efluente tratado. Quanto maior o tempo de contato, maior é o percentual de redução da absorvância. Levando em conta o critério de remoção de cor, o tempo de 1 hora é suficiente para estabilização do sistema, mesmo que os experimentos tenham sido executados em 2 horas. Conforme já verificado, os percentuais de remoção do

COT mostraram-se bastante inferiores quando comparados aos percentuais de remoção da absorbância. Os valores da TS das amostras tratadas em diferentes tempos de contato apresentaram um leve acréscimo, também estabilizando em 1 hora.

Considerando os resultados apresentados nessa fase do estudo, optou-se por adotar como condição ótima de adsorção a concentração de g.L^{-1} de CAP, com o pH em 8,0 (sem alteração após a reação de Fenton) e com tempo de contato de 120 minutos.

4.4 ESTUDO DO EFEITO DO USO DE DIFERENTES REAGENTES PARA EQUALIZAÇÃO DO POTENCIAL HIDROGENIÔNICO E DO EMPREGO DE POLÍMERO

Nessa fase do estudo, buscou-se eliminar a etapa de filtração que segue o processo Fenton. Ao invés de realizar a reação de Fenton, ajustar o pH para 8,0, filtrar o hidróxido de ferro, aplicar o adsorvente no clarificado e filtrar o adsorvente, o procedimento foi feito com apenas uma filtração, o que se deu após a adsorção. O adsorvente foi adicionado ao efluente na presença do hidróxido de ferro, após o ajuste do pH para 8,0, de forma que precipitado férrico auxiliasse na etapa de remoção das finas partículas de CAP. Ainda, avaliou-se o emprego de NaOH e Ca(OH)_2 como reagentes para o ajuste do pH. O ajuste do pH do meio ácido em que se dá a Reação de Fenton (pH \sim 3,0) para um pH neutro a levemente alcalino (pH \sim 8,0) representa um etapa importante no processo, pois é responsável pela remoção do ferro, pela remoção de material suspenso e, segundo Gulkaya et al. (2006), de alguns compostos orgânicos que não foram oxidados na etapa de oxidação de Fenton.

Nesses experimentos, inicialmente utilizou-se a condição ótima para a reação de Fenton ($11,1 \text{ g.L}^{-1}$ de SF, 20 mL.L^{-1} de H_2O_2 e pH 3,0) e de adsorção ($0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de CAP) definidas anteriormente. Empregou-se Ca(OH)_2 e NaOH como dois possíveis agentes alcalinizantes e necessitou-se $5,15 \text{ g.L}^{-1}$ de NaOH e $4,58 \text{ g.L}^{-1}$ de Ca(OH)_2 elevar o pH para 8,0.

Verificou-se que com $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de CAP não foi possível descolorir totalmente o efluente. É bem provável que o hidróxido férrico tenha obstruído parcialmente os poros do carvão ativado, reduzindo a área superficial disponível e sua capacidade de adsorção. Por esse motivo, optou-se por aumentar a concentração de CAP para $1,0 \text{ g.L}^{-1}$. As Figuras 34 e 35 mostram o aspecto o visual das amostras tratadas com $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ e $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de CAP,

respectivamente, mostrando que o total descolorimento somente foi obtido com $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de CAP, independentemente do agente neutralizante empregado, Ca(OH)_2 ou NaOH .

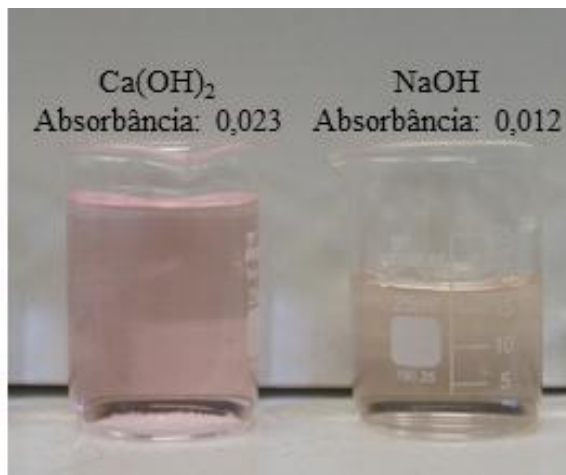


Figura 34 – Aspectos visual das amostras tratadas por Fenton ($11,1 \text{ g.L}^{-1}$ de SF e 20 mL.L^{-1} de H_2O_2), ajuste de pH para 8,0 com NaOH ou Ca(OH)_2 , adição de CAP ($0,5 \text{ g.L}^{-1}$) e filtração.

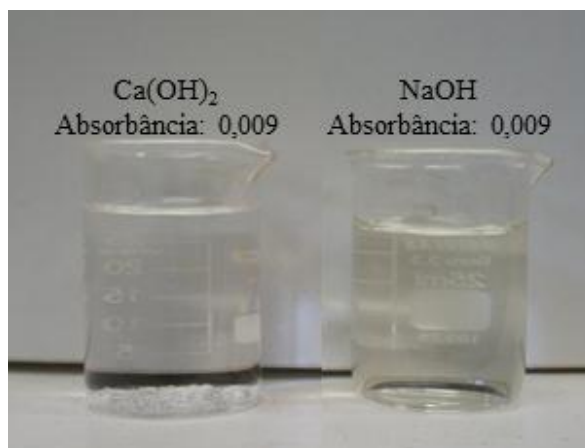


Figura 35 - Aspectos visual das amostras tratadas por Fenton ($11,1 \text{ g.L}^{-1}$ de SF e 20 mL.L^{-1} de H_2O_2), ajuste de pH para 8,0 com NaOH ou Ca(OH)_2 , adição de CAP ($1,0 \text{ g.L}^{-1}$) e filtração.

A Tabela 21 lista o resultado da análise de alguns parâmetros físico-químicos do efluente tratado por Fenton ($11,1 \text{ g.L}^{-1}$ de SF e 20 mL.L^{-1} de H_2O_2), ajuste de pH para 8,0, adição de CAP ($1,0 \text{ g.L}^{-1}$) e filtração; considerando os dois agentes alcalinizantes. Verifica-se que a utilização de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de CAP possibilitou ótima remoção de cor das amostras. A absorbância de ambas as amostras foi de 0,009. Com relação aos agentes alcalinizantes, a utilização de Ca(OH)_2 permitiu reduzir substancialmente a concentração de sulfatos e, por consequência, a condutividade da água. Todavia, a massa de lodo gerada foi maior. Com a

adição Ca(OH)_2 , há a formação de um precipitado de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Figura 36), que se junto ao lodo férrico e as partículas de CAP. Deve-se ressaltar que uma desvantagem do processo Fenton é o incremento de íons sulfato no efluente tratado, principalmente quando dosagens altas de sulfato ferroso são empregadas. A utilização de Ca(OH)_2 se apresenta como uma alternativa para minimizar esse problema.

Tabela 21 – Absorbância, condutividade, concentração de sulfatos e massa de lodo nas amostras tratadas integrando os processos Fenton e adsorção e empregando NaOH ou Ca(OH)_2 para o ajuste do pH. Condições aplicadas: Reação de Fenton ($11,1 \text{ g.L}^{-1}$ de SF e 20 mL.L^{-1} de H_2O_2 em pH 3,0), ajuste de pH para 8,0 com NaOH ou Ca(OH)_2 , adição de CAP ($1,0 \text{ g.L}^{-1}$) e filtração.

	Efluente bruto	NaOH	Ca(OH)_2
Absorbância (554 nm)	105	0,009	0,009
Condutividade (mS.cm^{-1})	0,3	7,2	3,1
Sulfatos (mg.L^{-1})	435	3.543	864
Massa de lodo (g.L^{-1})	-	5,32	8,97

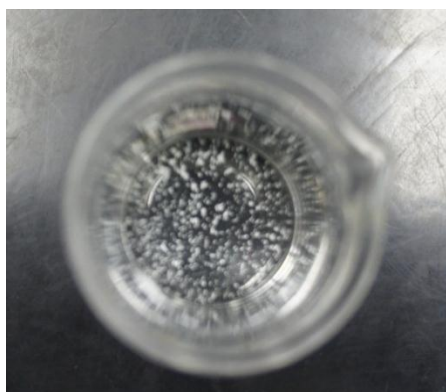


Figura 36 - Formação de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nas amostras tratadas com Ca(OH)_2 após conservação em geladeira.

Observou-se que o lodo gerado após o ajuste do pH para 8,0 (composto por hidróxido férrico, partículas de CAP, sulfato de cálcio e eventuais outros sólidos suspensos) sedimenta de forma lenta, em regime zonal (Metcalf e Eddy, 2003). Para melhorar a taxa de sedimentação, estudou-se o uso de polímeros floculantes. A Tabela 22 apresenta a qualidade da floculação considerando poliacrilamidas aniônicas, catiônicas e não iônicas de alto peso molecular, tanto quanto o ajuste foi realizado com NaOH como com Ca(OH)_2 .

Tabela 22 - Qualidade da floculação com os polímeros aniônico, catiônico e não-iônico. Condições aplicadas: Reação de Fenton ($11,1 \text{ g.L}^{-1}$ de SF e 20 mL.L^{-1} de H_2O_2 em pH 3,0), ajuste de pH para 8,0 com NaOH ou Ca(OH)_2 , adição de CAP ($1,0 \text{ g.L}^{-1}$) e filtração.

Polímero	Ajuste do pH com NaOH	Ajuste do pH com Ca(OH)_2
Aniônico	Ótima	Ótima
Catiônico	Boa	Boa
Não-iônico	Razoável	Razoável

O polímero aniônico foi o que resultou em uma melhor floculação dos sólidos. Ótima floculação foi obtida com o consumo de 10 mg.L^{-1} do polímero aniônico, permitindo que, no estágio inicial, a floculação se desse em regime floclento (Metcalf e Eddy, 2003). Na melhor condição de floculação dos polímeros catiônico e não-iônico, o consumo do reagente foi de 15 mg.L^{-1} . Visualiza-se na Figura 37 o aspecto das amostras tratadas com os diferentes reagentes para equalização do pH. Percebe-se que as amostras tratadas com Ca(OH)_2 resultaram em um lodo mais denso do que as tratadas com NaOH.

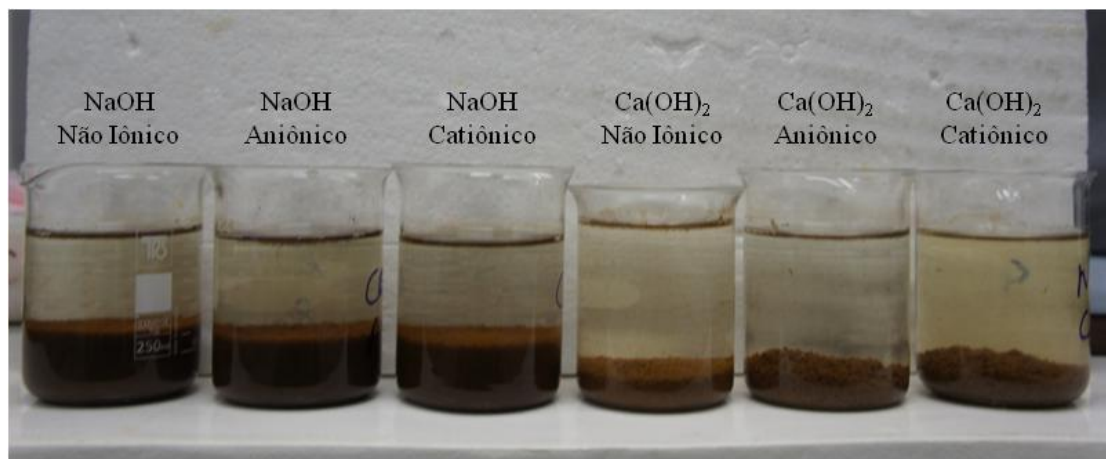


Figura 37 - Lodo gerado após utilização dos diferentes tipos de agentes alcalinizantes e de polímeros floclantes. Condições aplicadas: Reação de Fenton ($11,1 \text{ g.L}^{-1}$ de SF e 20 mL.L^{-1} de H_2O_2 em pH 3,0), ajuste de pH para 8,0 com NaOH ou Ca(OH)_2 e adição de CAP ($1,0 \text{ g.L}^{-1}$) e adição de polímero floclante (10 mg.L^{-1} para polímero aniônico e 15 mg.L^{-1} para os polímeros catiônicos e não iônicos).

As Figuras 38 e 39 apresentam o volume de lodo gerado no cone de Imhoff com as amostras tratadas com NaOH e Ca(OH)_2 , com ou sem a aplicação do polímero aniônico. Confirma-se, assim, que a utilização de Ca(OH)_2 reduziu substancialmente o volume do lodo

gerado, mesmo sendo maior a massa de lodo gerada com esse reagente (Tabela 21). A utilização do polímero aniônico resultou na diminuição do volume de lodo em ambos os ensaios.

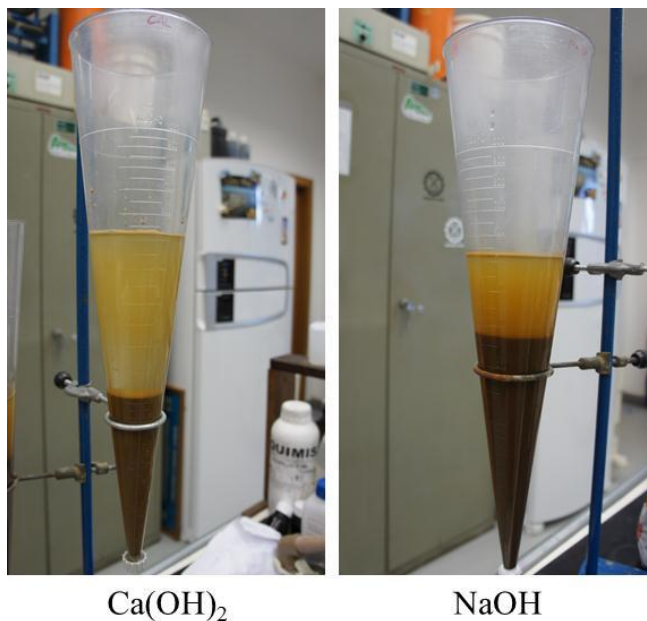


Figura 38 – Resultado no cone de Imhoff da integração dos processos Fenton e adsorção com as amostras tratadas com NaOH e Ca(OH)_2 sem a aplicação do polímero aniônico.

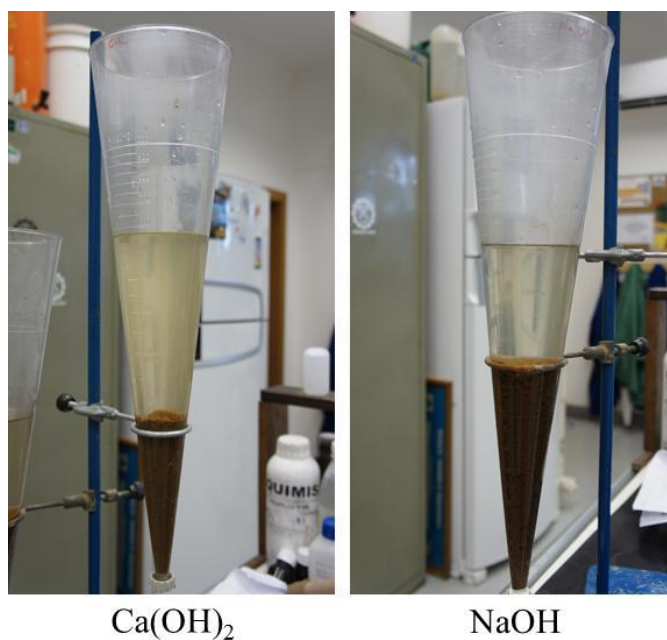


Figura 39 - Resultado no cone de Imhoff da integração dos processos Fenton e adsorção com as amostras tratadas com NaOH e Ca(OH)_2 com a aplicação do polímero aniônico.

Tabela 23 - Volume de lodo gerado no cone de Imhoff da integração dos processos Fenton e adsorção com as amostras tratadas com NaOH e Ca(OH)_2 com a aplicação do polímero aniônico. Condições aplicadas: Reação de Fenton ($11,1 \text{ g.L}^{-1}$ de SF e 20 mL.L^{-1} de H_2O_2 em pH 3,0), ajuste de pH para 8,0 com NaOH ou Ca(OH)_2 e adição de CAP ($1,0 \text{ g.L}^{-1}$) e adição de polímero floculante aniônico (10 mg.L^{-1}).

	Volume de lodo (mL/L)	
	Sem polímero	Com polímero
NaOH	552	373
Ca(OH)_2	218	190

A integração dos processos e a adição do polímero floculante ao final permitiu que a sedimentação passasse do regime zonal para regime floculento. Essa taxa mais elevada de sedimentação permite, inclusive, que a filtração do lodo seja substituída pela sedimentação como etapa de separação sólido-líquido. No caso do uso de Ca(OH)_2 e polímero aniônico, a relação volumétrica de lodo e clarificado foi de $190 \text{ mL}/810 \text{ mL}$, possibilita que o processo de filtração seja efetuado por sedimentação, processo de menor custo que a filtração. A filtração seria realizada, então, sobre um volume substancialmente menor de fluido (18%), com o intuito unicamente de desidratação do lodo.

4.5 CARACTERIZAÇÃO COMPLETA DAS AMOSTRAS TRATADAS PELAS DIFERENTES TÉCNICAS

Após a determinação da condição ideal em cada etapa do estudo, foi realizada uma caracterização mais abrangente da qualidade do efluente final. A Tabela 24 os resultados da análise do efluente bruto e das amostras tratadas pelas diferentes técnicas estudadas.

Tabela 24 - Caracterização completa do efluente bruto e das amostras tratadas através das diferentes técnicas estudadas.

Parâmetros	Efluente bruto	Tratado Fenton	Tratado em etapas por Fenton e adsorção (0,5 g.L ⁻¹ de CAP) - ajuste do pH com NaOH	Integração dos processos Fenton, adsorção (1 g.L ⁻¹ de CAP) e polímero - ajuste do pH com Ca(OH) ₂
Absorbância	105	0,158	0,025	0,009
Rodamina B (mg.L ⁻¹)	772	0,7	0,0	0,0
Cor	rosa intenso	rosa fraco	translúcido	translúcido
pH	3,2	8,0	8,0	8,0
TS (mN.m ⁻¹)	59,0	63,1	56,7	56,1
Condutividade (mS.cm ⁻¹)	0,33	9,12	5,93	3,12
Álcool (%)	3	0	0	0
COT (mg.L ⁻¹)	11.950	868	875	1.091
DQO (mg.L ⁻¹)	18.180	2.772	2.257	2.019
DBO (mg.L ⁻¹)	5.800	840	690	600
N total (mg.L ⁻¹)	45,14*	18,5	13,8	25,40
Nitrato (mg.L ⁻¹)	-	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Nitrito (mg.L ⁻¹)	-	< 0,01	0,01	0,02
N amoniacal (mg.L ⁻¹)	-	15,2	13,00	18,5
N orgânico (mg.L ⁻¹)	-	3,3	0,80	6,9
NTK (mg.L ⁻¹)	-	18,5	13,8	25,4
P total (mg.L ⁻¹)	0,188	< 0,006	< 0,006	0,007

*valor calculado

A reação de Fenton resultou em alta redução da absorbância e, consequentemente, da concentração de Rodamina B da amostra tratada. Uma coloração residual permaneceu, mas foi removida com o uso do carvão ativado em pó (CAP), tanto na operação em etapas como na integração dos processos. A tensão superficial aumentou após o tratamento pela reação de Fenton. No entanto, após a aplicação do carvão ativado, houve uma redução no valor da tensão superficial.

Após a reação Fenton, há um aumento da condutividade no efluente tratado nas três ocasiões. Isso se deve à alta concentração SF utilizado na reação de Fenton, bem como dos íons Na⁺, Ca²⁺ e Cl⁻ decorrentes do uso de ácidos e bases para o ajuste do pH. Todas as amostras apresentaram uma alta concentração de íons sulfato residual. A utilização de Ca(OH)₂ como agente alcalinizante possibilitou reduzir a concentração de sulfato na amostra tratada e, consequentemente, reduzir um pouco a condutividade.

A reação de Fenton foi capaz de remover todo o etanol presente na amostra de efluente bruto, colaborando de forma efetiva na remoção da carga orgânica. Esta, representada pelos parâmetros COT, DQO e DBO, reduziu-se substancialmente após a aplicação do processo oxidativo. A eficiência de redução de COT, DQO e DBO ficou em aproximadamente 90%, 85% e 85%. A adsorção, por sua vez, apresentou efeitos bem menores nestes parâmetros de qualidade da água. A remoção em termos de COT foi nula, enquanto que em termos de DQO e DBO houve redução, porém em valores baixos. Os resultados obtidos nesta fase do trabalho corroboram com os resultados lançados no item 4.3.1 do presente estudo, onde foi verificado que o emprego do carvão ativado é eficiente em remover a Rodamina B e não o COT. Os dados obtidos neste trabalho estão coerentes com o estudo de Chakinala et al. (2009) em um efluente contendo corantes que apresentava um COT de 6.000 mg.L^{-1} e uma DQO de 17.000 mg.L^{-1} . A aplicação do processo Fenton, combinado com cavitação hidrodinâmica, permitiu índices de remoção de COT e de DQO de 70% e 85%, respectivamente.

Devido à intensa coloração da amostra de efluente bruto, não foi possível analisar as diferentes formas de nitrogênio presentes no efluente bruto. Considerando que a Rodamina B seja a única fonte desse elemento no efluente, o cálculo para estimativa da sua concentração no efluente bruto considerou o teor de nitrogênio em 772 mg.L^{-1} de Rodamina B. Dessa forma, assumiu-se que a forma do nitrogênio da amostra seja orgânico ($\text{N total} = 45,1 \text{ mg.L}^{-1}$). Após a reação de Fenton, grande parte do nitrogênio foi mineralizado e volatilizado, restando $18,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de N total. Destes, $15,2 \text{ mg.L}^{-1}$ foram convertidos a N amoniacal e $3,3 \text{ mg.L}^{-1}$ ainda presentes como N orgânico. Após a sequência de processos Fenton e adsorção, o teor de N total remanescente foi de $13,8 \text{ mg.L}^{-1}$, sendo $13,0 \text{ mg.L}^{-1}$ como N amoniacal e apenas $0,80 \text{ mg.L}^{-1}$ como N orgânico. Esses resultados estão coerentes com o estudo de Nidheesh et al. (2014), que propôs uma rota de degradação da Rodamina B por um POA através de espectrometria de massa (GC-MS). Os autores verificaram que o nitrogênio passa por algumas formas orgânicas até ser convertido em amônia. O teor de amônia ficou bastante superior ao teor de nitrogênio orgânico nas amostras tratadas, indicando que o nitrogênio foi quase todo convertido à amônia. Ainda, considerando o pH 8 das amostras após o tratamento, é muito provável que a amônia se encontre quase toda como NH_4^+ (Von Sperling, 2005). No experimento conduzido neste trabalho, há indícios que a fração de nitrogênio presente na forma orgânica pode ser removida por adsorção.

O teor de fósforo no efluente bruto de $0,188 \text{ mg.L}^{-1}$ é bastante baixo. Mesmo assim foi removido, provavelmente devido à interação com o ferro residual da reação de Fenton.

A toxicidade carcinogênica, de reprodução e de desenvolvimento, a neurotoxicidade e a toxicidade crônica da Rodamina B para humanos e animais foram comprovadas experimentalmente (Kornbrust e Barfknecht, 1985; IARC, 1987; Mirsalis et al., 1989; McGregor et al., 1991; Shimada et al., 1994; The EFSA Journal, 2005). A Tabela 25 apresenta os resultados dos ensaios ecotoxicológicos com o microcrustáceo *Daphnia similis*.

Tabela 25 - Resultados dos ensaios ecotoxicológicos com o crustáceo *Daphnia similis*.

Indicador	Efluente bruto	Tratado Fenton	Tratado em etapas por Fenton e adsorção (0,5 g.L⁻¹ de CAP) - ajuste do pH com NaOH	Integração dos processos Fenton, adsorção (1 g.L⁻¹ de CAP) e polímero - ajuste do pH com Ca(OH)₂
CE50 (48hs)	0,61%	18,76%	14,32%	35,35%
Fator de Toxicidade (FT)	526	16	16	4
Toxicidade	Tóxica	Tóxica	Tóxica	Tóxica

A ecotoxicidade do efluente bruto apresenta-se tão elevada que a concentração efetiva para imobilidade de 50% da população de *Daphnia similis* em um período de 48 horas é de apenas 0,61% da concentração inicial do efluente. Fato esse confirmado pelo fator de toxicidade (FT) de 526, o qual expressa que o efluente deveria ser diluído 526 vezes para não causar efeitos tóxicos a este organismo no corpo hídrico receptor.

As amostras tratadas apresentaram alta redução do fator de toxicidade. O processo Fenton foi responsável por reduzir o valor do FT de 526 para 16. Contudo, a utilização do carvão ativado não se mostrou eficaz para baixar a ecotoxicidade, permanecendo o FT ainda em 16. O valor ligeiramente superior da CE50 (48 horas) da amostra tratada apenas por Fenton pode ser resultante da Rodamina B residual. A Rodamina B foi totalmente removida na amostra tratada por Fenton seguido de adsorção com CAP (0,5 g.L⁻¹). Porém, no estudo em que os processos foram integrados e aplicou-se o Ca(OH)₂ como agente alcalinizante, o FT baixou para 4, indicando que uma parcela da ecotoxicidade final é decorrente da alta quantidade de íons dissolvidos no meio (salinidade). Altas concentrações de íons sulfatos podem promover ecotoxicidade. De acordo com os dados obtidos por Scott e Crunkilton (2000) e Jo et al. (2008), os valores de CE50 (48 horas) de sulfato foram 1.194 mg.L⁻¹ e 3.290 mg.L⁻¹, respectivamente. Nesse contexto, é possível afirmar que a redução da concentração de sulfato tenha grande influência na redução do fator de toxicidade.

Ramsay e Goode (2004) e Sharma et al. (2007) identificaram que demais componentes (ácidos, bases e sais) presentes em efluentes reais contendo corantes são capazes de conferir toxicidade aos efluentes tratados. No estudo desenvolvido por Sharma et al. (2007), os autores concluem que a contribuição dos demais constituintes do efluente confere mais toxicidade do que o próprio corante. O estudo desenvolvido por Machado et al. (2012) identificou que a genotoxicidade aumentou após o tratamento de uma amostra de efluente de tingimento de ágatas da região de Soledade mesmo após a amostra ter sido totalmente clarificada. O tratamento foi feito com ozonização em meio alcalino.

Assim, é possível afirmar que a ecotoxicidade do efluente bruto é decorrente da presença de álcool e Rodamina B. Considerando as três configurações de tratamento utilizadas no estudo, é possível afirmar que a ecotoxicidade da amostra tratada por Fenton é decorrente da presença dos produtos de degradação da Rodamina B e da salinidade. Quando tratado por Fenton e adsorção em etapas, a ecotoxicidade se aproxima, já que as mesmas apresentaram praticamente a mesma concentração de COT e íons dissolvidos. Porém, realizado o ajuste do pH com Ca(OH)_2 , o que permitiu a redução da concentração de íons sulfatos, a ecotoxicidade reduziu-se ainda mais.

Considerando os resultados obtidos no presente estudo e nas demais pesquisas desenvolvidas até então, Os melhores resultados foram obtidos através da rota: reação de Fenton, adsorção, ajuste do pH com cal e utilização de polímero aniônico. A integração de processos é importante para reduzir o número de operações e melhorar a praticidade do sistema.

Deve-se levar em conta também a variação da concentração de Rodamina B e de etanol nas amostras. Assim, a utilização de um fotômetro e de um alcoômetro no efluente para a determinação da concentração de Rodamina B e de álcool etílico poderá auxiliar nas dosagens que deverão ser estabelecidas no tratamento de cada batelada de efluente em nível industrial.

No entanto, mesmo na melhor condição obtida, o efluente ainda apresenta ecotoxicidade e alta DQO, o que impede o seu descarte em corpos hídricos (CONSEMA, 2006; CONAMA 2011). Do ponto de vista ambiental, uma alternativa para o efluente com tais características seria o estudo do seu reuso dentro do próprio processo produtivo, mais especificamente na etapa de lavagem após o tingimento. Outro enfoque, devido à baixa vazão ($10 \text{ m}^3/\text{mês}$), seria avaliar junto com o órgão ambiental responsável, possibilidades de mistura

deste efluente tratado com outros de menor potencial poluidor. Contudo, estudos para verificação da viabilidade técnica dessa prática ainda são necessários.

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nesta Tese permitiram estabelecer as seguintes conclusões:

- Amostras de efluentes gerados no tingimento de pedras na região de Soledade (RS) apresentaram concentrações que variaram de 772 a 2.732 mg.L⁻¹ de Rodamina B e de 2 a 4% de etanol. A coloração do efluente é de um vermelho intenso, com um fator de toxicidade muito elevado (FT de 526) e valores de tensão superficial abaixo de 55 mN m⁻¹.
- O tratamento pela Reação de Fenton possibilitou a remoção do álcool, um significativo descolorimento e uma elevada redução da ecotoxicidade. Devido à alta carga orgânica, foram necessárias altas concentrações de reagentes. Na amostra estudada, definiu-se como melhor dosagem 11,1 g L⁻¹ de sulfato ferroso e 20 mL L⁻¹ de peróxido de oxigênio (numa relação molar Fe²⁺/H₂O₂ de 1/7,5), o que permitiu uma redução média da absorbância em 554 nm de 99,9%, uma redução do COT de 93,3%, um incremento da tensão superficial de 58,9 para 64,4 mN.m⁻¹ e o fator de toxicidade FT passou de 526 para 16. Observou-se também uma redução de 60% do N total, que pode ter sido mineralizado ou volatilizado. A fração remanescente em meio aquoso estava predominantemente na forma amoniacal e uma parcela menor na forma orgânica. O tempo ideal de oxidação para essa concentração de reagentes foi de 90 minutos. Contudo, uma coloração residual permaneceu.
- A aplicação do processo de adsorção mostrou-se efetivo para a remoção da coloração residual existente após o processo Fenton. Entre os adsorventes estudados, o mais efetivo foi o carvão ativado em pó (CAP), que possibilitou a redução de até 98% da absorbância residual (554 nm) do efluente proveniente do processo Fenton. Os valores obtidos com cinzas de cascas de arroz (CCA) chegaram a um máximo de 65% e com o carvão ativado granulado (CAG) foi de apenas 27%.
- Na amostra estudada, a melhor condição para o descolorimento do efluente foi com o uso de uma concentração de CAP de 0,5 g.L⁻¹ e um tempo de contato de 60 minutos. O pH do meio não apresentou influência dentro da faixa compreendida entre 6 e 9. A remoção da coloração residual visível foi completa. Contudo, o processo de adsorção não proporcionou mudanças substanciais no COT, na tensão superficial e do fator de toxicidade, não se mostrando plenamente eficaz para remover os produtos da degradação da Rodamina B. Após o processo de adsorção com CAP, o TF manteve-se ainda em 16.
- Apesar dos valores de descolorimento terem sido inferiores com as cinzas de cascas de arroz (CCA), esse adsorvente permitiu um aumento nos valores de tensão superficial, indicando que o mesmo possa apresentar uma boa capacidade de remoção de produtos da degradação da Rodamina B. Um estudo contemplando o uso de CCA ou de misturas de CAP com CCA como adsorventes pode resultar em bons resultados.
- A integração do processo Fenton com adsorção com ativado granulado em pó foi possível. A precipitação do Fe³⁺ gerado na Reação de Fenton em pH 8,0 possibilita a coagulação

das partículas de CAP, permitindo a clarificação do efluente. O uso de um floculante auxilia esta operação. Algumas observações importantes foram:

- O processo Fenton foi capaz de remover o etanol presente no efluente industrial. O forte cheiro de ácido acético durante a reação indicava a degradação do etanol. No entanto, não se pode descartar a hipótese de uma parcela ser removida da solução por volatilização/"air stripping" devido à liberação de calor e bolhas de O_2 durante a reação de Fenton.
- A aplicação do CAP sem filtrar o hidróxido de ferro precipitado reduz a sua capacidade de adsorção da Rodamina B. Dessa forma, foi necessário aumentar a concentração de CAP de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ para $1,0 \text{ g L}^{-1}$ para descolorir totalmente a amostra.
- O polímero (poliacrilamida) aniônico proporcionou uma melhor floculação do que os polímeros catiônico e não-iônico, inclusive com uma menor dosagem. A dosagem ideal de polímero aniônico, nas condições do efluente empregadas neste trabalho, foi de 10 mg.L^{-1} .
- Uma das principais desvantagens do processo Fenton, o incremento de íons sulfato nas amostras tratadas, pode ser minimizada com o uso $Ca(OH)_2$ como agente para elevação do pH. Parte dos íons sulfato precipita na forma $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, reduzindo a condutividade e, inclusive, a ecotoxicidade das amostras tratadas quando comparado com o uso de NaOH. A geração de lodo em termos de massa é maior com $Ca(OH)_2$ do que NaOH, porém observou-se que o volume de sólidos sedimentados no cone de Imhoff é menor com $Ca(OH)_2$ do que com NaOH.
- A integração dos processos também permitiu remover totalmente a coloração e reduzir a carga orgânica em 91%. Com o uso de $Ca(OH)_2$ para elevação do pH, a ecotoxicidade baixou para um FT igual a 4, indicando que parte da ecotoxicidade é decorrente da alta concentração residual de íons sulfato.
- Observou-se também uma redução de 70% do N total, que pode ter sido mineralizado, volatilizado ou adsorvido, sendo que a fração remanescente em meio aquoso estava predominantemente na forma amoniacal. Somente uma pequena parcela de N na forma orgânica permaneceu no meio aquoso. Considerando que o pH final do efluente é 8,0, a remoção de amônia pode ser ainda incrementada se o pH for elevado a valores mais altos – liberando o nitrogênio como gás amônio (NH_3) na atmosfera.
- A integração dos processos envolveu as seguintes etapas: Reação de Fenton ($11,1 \text{ g.L}^{-1}$ de SF e 20 mL.L^{-1} de H_2O_2 em pH 3,0), ajuste de pH para 8,0 com $Ca(OH)_2$ e adição de CAP ($1,0 \text{ g.L}^{-1}$) e adição de polímero floculante aniônico (10 mg.L^{-1}). Nestas condições, o lodo gerado sedimenta em regime floculento e a relação volumétrica de lodo e clarificado, por sedimentação por

1 h no Conde de Imhoff, foi de 190 mL / 810 mL. Isso possibilita que a etapa de separação sólido-líquido seja efetuada por sedimentação, processo de menor custo que a filtração. A filtração seria realizada, então, sobre um volume substancialmente menor (18% da massa de fluido), com o intuito unicamente de desidratação do lodo.

- A integração dos processos Fenton e adsorção proporcionaram uma alta eficiência de tratamento do processo do efluente em questão. Os processos reúnem reações de oxidação, coagulação, “air stripping” e adsorção que permitiram a remoção de poluentes. A integração destes processos pode ser útil também no tratamento de efluentes similares.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugerem-se os seguintes estudos futuros:

1. Estudar em maior detalhe a capacidade da cinza de casca de arroz (CCA) para remoção de cor, COT e surfactantes gerados após a Reação de Fenton.
2. Estudar a aplicação conjunta da CCA e do carvão ativado em pó (CAP).
3. Aplicação de outros processos para redução da carga orgânica do efluente tratado pela reação de Fenton, incluindo ozonização, fotocatalise heterogênea, etc.
4. Estudar a aplicação do processo de flotação para remoção do lodo gerado no processo.
5. Efetuar estudos em escala piloto nas condições definidas neste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ahmaruzzaman, M.; Gupta, V. K. Rice Husk and Its Ash as Low-Cost Adsorbents in Water and Wastewater Treatment. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50, p. 13589–13613, 2011.
- AlHamedi, F. H., Rauf, M.A., Ashraf, S. Salman. Degradation studies of Rhodamine B in the presence of UV/H₂O₂. *Desalination* 239, p. 159–166, 2009.
- APHA (Ed.), 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association, Washington.
- Babuponnusami, A.; Muthukuma, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 557–572, 2014.
- Bailey, S. E; Trudy, J. O; Bricka, R. M; Adrian, D. A. A review of potentially low-cost sorbents for heavy-metals. *Water Research*, v. 33, p. 2469-2479, 1999.
- Bansal, R.C., Donet, J.-B., Fritz, S. Active Carbon. Marcel Dekker, New York, 1988.
- Barros. A.L; Pizzolato, T.M.; Carissimi, E.; Schneider, I.A.H. Decolorizing dye wastewater from the agate industry with Fenton oxidation process. *Minerals Engineering*, v. 19, p.87-90, 2006.
- Bautista, P.; Mohedano, A.F.; Casas, J.A.; Zazo, J.A.; Rodriguez, J.J. An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment, *J. Chem.Technol. Biotechnol.* 83, p. 1323–1338, 2008.
- Bertolini, T. C. R.; Fungaro, D. A. Estudos de Equilíbrio e Modelagem Cinética da Adsorção do corante cristal violeta sobre zeólitas de cinzas leve e pesada de carvão. *Cleaner production initiatives and challenges for a sustainable world: São Paulo*, 2011.
- Bosi L. Industrial treatment of raw agate: cutting, chemical thermal treatment, polishing for obtation of coloured agate plate. ENPROMER'99. II Congresso de Engenharia de Processos do MERCOSUL, Florianópolis - Santa Catarina – Brasil, 1999.
- Bratby, J. L. Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment. *International Water Association* 450 pp. 2006.
- Brillas, E., Martínez-Huitle, C.A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review, *Appl. Catal. B: Environ.* 166, p. 603–643, 2015.
- Broadbent, A. D. Basic principles of textile coloration. Inglaterra: Society of Dyers and Colourists, 2001.
- Buxton, G.V.; Greenstock, C.L.; Helman, W.P.; Ross, A.B. Critical Review of the rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$ / $\bullet\text{O}^-$) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 513–886, 1988.
- Byrappa, K.; , Subramani, A. K.; Ananda, S.; Lokanatha Rai, K. M.; Dinesh, R.; Yoshimura, M. Photocatalytic degradation of rhodamine B dye using hydrothermally synthesized ZnO. *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 29, No. 5, pp. 433–438, 2006.
- Carissimi, E., Schneider, I.A.H. Tratamento e aproveitamento continuado da água na indústria de pedras preciosas de Soledade, RS. Tecnologias para o setor de gemas, jóias e mineração. Porto Alegre: IGEO/UFRGS. Cap. 13, p. 181-192, 2010.

- Carissimi, E.; Pizzolato, T.M.; Zoch, A.; Mistura, C.; Machado, E.L.; Schneider, I.A.H. Treatment of dye bearing effluents from Brazilian agate industry. *Developments in Mineral Processing*, v. 13, p.C12b-9-C12b-13, 2000.
- Caroni, A.L.P.F. Estudos de adsorção de tetraciclina em partículas de quitosana. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, RN, 2009.
- Carrott, P.J.M., Ribeiro Carrott, M.M.L., Mourão, P.A.M., Lima, R.P. Preparation of activated carbons from cork by physical activation in carbon dioxide. *Adsorpt. Sci. Technol.* 21, 669–681, 2003.
- Chakinala, A.G.; Gogate, P.R.; Burgess, A.E.; Bremner, D.H. Industrial wastewater treatment using hydrodynamic cavitation and heterogeneous advanced Fenton processing, *Chem. Eng. J.* 152, p. 498–502, 2009.
- Chang, S.H., Wang, K.S., Li, H.C., Wey, M.Y., Chou, J.D. Enhancement of Rhodamine B removal by low-cost fly ash sorption with Fenton pre-oxidation, *J. Hazard. Mater.* 172, p.1131–1136, 2009.
- Chen, J. P.; Wu, S.; Chong, K.,H. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid enhancement of copper adsorption. *Carbon*, v.41, p. 1979-1986, 2003.
- Chen, Q., Ji, F., Liu, T., Yan, P., Guan, W., Xu, X. Synergistic effect of bifunctional Co–TiO₂ catalyst on degradation of Rhodamine B: Fenton-photo hybrid process, *Chemical Engineering Journal*, 229, p. 57–65, 2013.
- Chen, X; Lv, S; Liu, S; Zhang, P; Zhang, A; Sun, J. Adsorption of methylene blue by rice hull ash. *Sep Sci Technol*; 47, p. 147–156, 2012.
- Chikazawa, M.; Takei, T. Adsorption characteristics. Em: Gotoh, K., Masuda, H., Higashitani, K. O. (Eds.). *Powder Technology Handbook*, second ed. Marcel Dekker, 1997.
- Claas, I. C.; Maia, R. A. M. Efluentes líquidos. Projeto Estratégico Nacional Desenvolvimento Integrado de Cursos para Educação a Distância com recursos multimídia via Internet. Programa Tecnologias e Gestão Ambiental – TGA. Brasília: SENAI/DN, 2003.
- Clark, H. L. M. Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café. Universidade Federal de Minas Gerais, Dissertação de Mestrado: Belo Horizonte, 2010.
- Costa, A. C. F. M.; Ramalho, M. A. F.; Neiva, L. S.; Alves, JR. S.; Kiminami, R. H. G. A.; Gama, L. Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.2.3, p. 14-19, 2007.
- Cuiping, B., Xianfeng, X., Wenqui, G., Dexin, F., Mo, X., Zhongxue, G., Nian, X. Removal of rhodamine B by ozone-based advanced oxidation process. *Desalination* 278, p. 84-90, 2011.
- da Silva Lacerda V., López-Sotelo J., Correa-Guimarães A., Hernández-Navarro S., Sánchez Báscones M., Navas-Gracia L., Martín-Ramos P., Martín-Gil J. Rhodamine B removal with activated carbons obtained from lignocellulosic waste. *Journal of Environmental Management*, 155, p.67-76, 2015.
- Devault, D. The theory of chromatography. *Journal American Chemical Society*, 65, p. 532-540, 1943.

- Ding, L.; Zou, B.; Gao, W.; Liu, Q.; Wang, Z.; Guo, Y.; Wang, X.; Liu, Y. Adsorption of Rhodamine-B from aqueous solution using treated rice husk-based activated carbon. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Aspects*, 446, pp. 1–7, 2014.
- Eisenhauer, H.R. Oxidation of phenolic wastes, *J. Water Pollut. Control Fed.* 36, p. 1116–1128, 1964.
- Farag, A. A. M.; Yahia, I. S. Rectification and barrier height in homogeneous in rhodamine B based organic Schottky diode. *Synthetic Metals*, vol. 161, p. 32-39, 2011.
- Fenton, H.J.H. Oxidation of tartaric acid in the presence of iron, *J. Chem. Soc. Trans.* 65, p. 899–910, 1894.
- Fernandes, R. Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa. Universidade Federal de Santa Catarina, Dissertação de Mestrado: Florianópolis, 2005.
- Foo, K.Y.; Hameed, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems *Chem. Eng. J.*, 156 (1), pp. 2–10, 2010.
- Freundlich, H. Über die adsorption in lösungen. *Journal Physikal Chemie*, v. 57, p. 385-470, 1907.
- Fuerstenau, D. W.; Fuerstenau, M. C. The flotation of oxide and silicate minerals. In: King, R. P. *Principles of flotation*. Johannesburg: South African Institute of Mining and Metallurgy, 1982.
- Gan, P.P., Li, S.F.Y., Efficient removal of Rhodamine B using a rice hull-based silica supported iron catalyst by Fenton-like process. *Chem. Eng. J.* 229, p. 351-363, 2013.
- Gao, Y., Wang, Y., Zhang, H. Removal of Rhodamine B with Fe-supported bentonite as heterogeneous photo-Fenton catalyst under visible irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 178 p. 29-36, 2015.
- Gogate P.R., Pandit, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Adv Environ Res* 8, p. 501–551, 2004.
- Gotze, J., Tishomirowa, M., Fuchs, H., Pilot, J., Sharp, Z.D. Geochemistry of agates: a trace element and stable isotope study. *Chemical Geology*, 175, 523-541, 2001.
- Gulkaya, İ.; Surucu, G.A.; Dilek, F.B. Importance of H_2O_2/Fe^{2+} ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater, *J. Hazard. Mater. B*, 136, pp. 763–769, 2006.
- Guo, s., Zhan, G., Wang, J. Photo-Fenton degradation of rhodamine B using Fe_2O_3 –Kaolins heterogeneous catalyst: Characterization, process optimization and mechanism, *Journal of Colloid and Interface Science*, V 433, p. 1–8, 2014.
- Gupta, V. K; Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management*, v. 90, p. 2313–2342, 2009.
- Hadley, W. D. Ancient Agate. *Rock and Gem*, 20 (5), 48-50, 1990.
- Hartmann, L.A. Minerais estratégicos do sul do Brasil: geologia de geodos de ametista e ágata. Tecnologias para o setor de gemas, jóias e mineração. Porto Alegre: IGEO/UFRGS. Cap. 2, p. 30-39, 2010.
- Hassler, J.W., 1963. *Activated Carbon*. Chemical Publishing Company, Inc., New York.

- Hayeeye, F.; Sattar, M.; Chinpa, W.; Sirichote, O. Kinetics and thermodynamics of Rhodamine B adsorption by gelatin/activated carbon composite beads. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 513, p. 259–266, 2017.
- Hayeeye, F.; Sattar, M.; Tekasakul, S.; Sirichote, O. Adsorption of Rhodamine B on activated carbon obtained from pericarp of rubber fruit in comparison with the commercial activated carbon. *Songklanakarin J. Sci. Technol.* 36 (2), p. 177–187, 2014.
- Ho, Y. S.; Huang, C. T.; Huang, H. W. Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern. *Process Biochemistry*, v. 37, p. 1421–1430, 2002.
- Ho, Y. S.; McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Biochemistry*, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.
- Hofl, C.; Sigl, G.; Specht, O.; Wurdack, I.; Wabner, D.; Oxidative degradation of AOX and COD by different advanced oxidation processes: a comparative study with two samples of a pharmaceutical wastewater, *Water Sci. Technol.* 35, p. 257–264, 1997.
- Hou, M. F., Liao, L., Zhang, W. D., Tang, X. Y., Wan, H. F., Yin, G. C. Degradation of rhodamine B by Fe(0)-based Fenton process with H₂O₂, *Chemosphere*, V 83, p. 1279–1283, 2011.
- IARC, 1987. Overall Evaluations of Carcinogenicity: An Updating of IARC Monographs, vol. 1–42 (Suppl. 7).
- Iqbal, M. J.; Ashiq, M. N. Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal. *Journal of Hazardous Materials B* 139, p. 57–66, 2007.
- Ito, K.; Jian, W.; Nishijima, W.; Baes, A. U.; Shoto, E.; Okada, M. Comparison of ozonation and AOPs combined with biodegradation for removal of THM precursors in treated sewage effluents, *Water Sci. Technol.* 38, p. 179–186, 1998.
- Jo, H. J.; Park, E. J.; Cho, K.; Kim, E. H.; Jung, J. Toxicity identification and reduction of wastewaters from a pigment manufacturing factory, *Chemosphere*, 70, p. 949–957, 2008.
- Kadirvelu, K.; Karthika, C.; Vennilamani, N.; Pattabhi, S. Activated carbon from industrial solid waste as an adsorbent for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution: kinetic and equilibrium studies. *Chemosphere*, 60, pp. 1009–1017, 2005.
- Kang, S. F.; Chang, H. M. Coagulation of textile secondary effluents with Fenton's Reagent, *Water Sci. Technol.* 36, p. 215–222, 1997.
- Kang, Y. W., Hwang, K. Y. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process, *Water Res.* 34, p. 2786–2790, 2000.
- Kieling, A. G. Adsorção de BTEX - benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno - em cinza de casca de arroz e carvão ativado. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 171 pp. 2016.
- Kitchener, J. A. Flocculation in mineral processing. *Scientific Basis of Flocculation*. NATO Advanced Study Institute Series. 1978.
- Kitchener, J. A. Principles of action of polymeric flocculants. *British Polymer Journal*, 4: 217–229. 1972.
- Knecht, T. Coloração artificial de ágatas. *Revista da Associação Brasileira de Gemologia*, 7, 1–9, 1957.

- Kochany, J.; Lugowski, A. Application of Fenton's reagent and activated carbon for removal of nitrification inhibitors, *Environ. Technol.* 19, p. 425–429, 1998.
- Kornbrust, D., Barfknecht, T. Testing of 24 food, drug, cosmetic, and fabric dyes in the in vitro and the in vivo/in vitro rat hepatocyte primary culture/DNA repair assays. *Environmental Mutagenesis* 7, p. 101–120, 1985.
- Kumar, K. V.; Sivanesan, S. Equilibrium data, isotherm parameters and process design for partial and complete isotherm of methylene blue onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 134, p. 237–244, 2006.
- Kuo, W.G. Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent, *Water Res.* 26, 881–886, 1992.
- Li, F.; Chen, Y.; Huang, H.; Cao, W.; Li, T. Removal of rhodamine B and Cr (VI) from aqueous solutions by a polyoxometalate adsorbent. *Chemical Engineering Research and Design*, 100, p. 192–202, 2015.
- Li, L.; Liu, S.; Zhu, T. Application of activated carbon derived from scrap tires for adsorption of rhodamine B. *J. Environ. Sci.*, 22, pp. 1273–1280, 2010.
- Lillo-Rodenas, M.A., Marco-Lozar, J.P., Cazorla-Amoros, D., Linares-Solano, A. Activated carbons prepared by pyrolysis of mixtures of carbon precursor/alkaline hydroxide. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 80, p. 166–174, 2007.
- Lin, S.H.; Lin, C.M.; Leu, H.G. Operating characteristics and kinetics studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation, *Water Res.* 33, p. 1735–174, 1999.
- Lin, S.H.; Lo C.C. Fenton process for treatment of desizing wastewater, *Water Res.* 31, p. 2050–2056, 1997.
- Lins, F.F.; Adamian, R. Minerais coloidais, teoria DLVO estendida e forces estruturais. Rio de Janeiro, CETEM/MCT, pp. 29. 2000.
- Liu, K., Li, H., Wang, Y., Gou, X., Duan, Y. Adsorption and removal of rhodamine B from aqueous solution by tannic acid functionalized graphene, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 477, p. 35–41, 2015.
- Liu, S. Q., Feng, L. R., Xu, N., Chen, Z. G., Wan, X. M. Magnetic nickel ferrite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for the degradation of rhodamine B in the presence of oxalic acid, *Chemical Engineering Journal*, 203, p. 432–439, 2012.
- Lyklema, J. Surface chemistry of colloids in connection with stability. In: Ives, K.J. The scientific basis of flocculation. Alphen aan den Rijn: Sijthoff & Noordhoff, 1978.
- Machado, E.L.; Dambros, V.S.; Kist, L.T.; Lobo, E.A.A.; Tedesco, S.B.; Moro, C.C. Use of Ozonization for the Treatment of Dye Wastewaters Containing Rhodamine B in the Agate Industry. *Water Air Soil Pollut.*, v. 223, p. 1753–1764, 2012.
- Malek, A.; Farooq, S. Comparison of isotherm models for hydrocarbon adsorption on activated carbon, *AIChE J.* 42 (11), p. 3191–3201, 1996.
- McGregor, D.B., Brown, A.G., Howgate, S., McBride, D., Riach, C., Caspary, W.J., Responses of the 15178y mouse lymphoma cell forward mutation assay. 5.27 coded chemicals. *Environmental and Molecular Mutagenesis* 17, p. 196–219, 1991.
- Mckay, G. Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters. New York: CRC, 1996.

- Merouai, S., Hamdaoui, O., Saoudi, F., China, M. Sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase: effects of additives. *Chemical Engineering Journal (Lausanne)*, v. 158, p. 550-557, 2010.
- Metcalf & Eddy. Inc. *Wastewater Engineering treatment Disposal Reuse*. 4. ed. New York, McGraw - Hill Book, 1815p. 2003.
- Mirsalis, J.C., Tyson, C.K., Steinmetz, K.L., Loh, E.K., Hamilton, C.M., Baleke, J.P., Spalding, J.W. Measurement of unscheduled dna synthesis and s-phase synthesis in rodent hepatocytes following in vivo treatment: testing of 24 compounds. *Environmental and Molecular Mutagenesis* 14, p.155–164, 1989.
- Mishra, K. P., Gogate, P. R. Intensification of degradation of Rhodamine B using hydrodynamic cavitation in the presence of additives. *Separation and Purification Technology*, V. 75, p. 385–391, 2010.
- Motahari, F.; Mozdianfard, M.R.; Salavati-Niasari, M. Synthesis and adsorption studies of NiO nanoparticles in the presence of H₂acacen ligand, for removing Rhodamine B in wastewater treatment, *Process Saf. Environ. Prot.* 93 p. 282–292, 2015.
- Moxon, T. Agate: a study of ageing. *European Journal of Mineralogy* 14, 1109-1118, 2002.
- Najm, I.N., Snoeyink, V.L., Lykins, B.W.J., Adams, J.Q., Using powdered activated carbon: a critical review. *J. Am. Water Works Assoc.* 83, p. 65–76, 1991.
- Nandi, B.K., Goswami, A., Purkait, M.K., Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. *J. Hazard. Mater.* 161, 387–395, 2009.
- Neyens, E., Baeyens, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *J. Hazard. Mater.* 98, p. 33–50, 2003.
- Nidheesh, P.V.; Gandhimathi, R.; Velmathi, S.; Sanjini, N.S. NaHCO₃ enhanced Rhodamine B removal from aqueous solution by graphite–graphite electroFenton system, *Sep. Purif. Technol.* 132, p. 568–576, 2014.
- Oliveira, C., Rubio, J. *Mecanismos, Técnicas e Aplicações da Agregação no Tratamento Mineral e Ambiental*. 1a ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2011.
- Perez, M.; Torrades, F.; Domenech, X.; Peral, J. Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents, *Water Res.* 36, p. 2703–2710, 2002.
- Phan, N.H., Rio, S., Faur, C., Le Coq, L., Le Cloirec, P., Nguyen, T.H. Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications. *Carbon*, 44, p. 2569–2577, 2006.
- Pignatello, J.J.; Oliveros, E.; Mackay, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry, *Crit. Rev. Environ. Sci. Tech.* 36, p. 1–84, 2006.
- Pizzolato, T.M.; Carissimi, E.; Machado, E.L.; Schneider, I.A.H. Colour removal with NaClO of dye wastewater from an agate-processing plant in Rio Grande do Sul, Brazil. *International Journal of Mineral Processing* v. 65, p.203–211, 2002.
- Radecki, P. P. *Emerging separation and separative reaction technologies for process waste reduction: adsorption and membrane systems*. New York: American Institute of Chemical Engineers, 1999.

- Ramsay, J. A.; Goode, C. Decoloration of a carpet dye effluent using *Trametes versicolor*. *Biotechnology Letters* 26: 197–201, 2004.
- Rangabhashiyam, S.; Anu, N.; Selvaraju, N. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. *J. Env. Chem. Eng.*, 1, pp. 629–641, 2013.
- Resolução CONAMA nº 430 de 2011. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Brasil, 2011.
- Resolução CONSEMA nº128 de 2006. Conselho Estadual do Meio Ambiente. Rio Grande do Sul. Brasil, 2006.
- Rodrigues, A.C. Tratamento de efluente do tingimento de ágatas por processo oxidativo avançado – técnica Fenton para degradação de Rodamina B. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 43 pp. 2015.
- Ruthven, D. M. Principles of adsorption and adsorption processes. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- Sampaio, C.H., Tubino, L.C.B. Estudo morfológico da ágata em bruto e sua influência no processo de tingimento industrial em bruto. *Acta Geológica Leopoldense*, 20, 43–48, 1999.
- Schmal, M. Catálise Heterogênea, Rio de Janeiro: Synergia, 2011.
- Schwöyer, W. L. K., 1981. Polyelectrolytes for water and wastewater treatment. Crc Press Inc., Boca Raton, Florida, pp.275.
- Scott, G.; Crunkilton, R.L. Acute and chronic toxicity of nitrate to fathead minnows (*Pimephales promelas*), *Ceriodaphnia dubia*, and *Daphnia magna*, *Environ. Toxicol. Chem.*, 19, p. 2918–2922, 2000.
- Secco, M. R. Descoloração de Rodamina B em Soluções Aquosas via Processos Oxidativos Avançados. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 68 pp. 2015.
- Sharma, K.P.; Sharma, S.; Sharma, S.P.; Singh, K.; Kumar, S.; Grover, R.; Sharma, P.K. A comparative study on characterization of textile wastewaters (untreated and treated) toxicity by chemical and biological tests *Chemosphere*, 69, p. 48–54, 2007.
- Shimada, T., Yamazaki, H., Mimura, M., Inui, Y., Guengerich, F.P., Interindividual variations in human liver cytochrome P-450enzymes involved in the oxidation of drugs, carcinogens, toxicchemicals: studies with liver microsomes of 30 Japanese, 30 Caucasians. *Journal of Pharmacology and Experimental Therapy*, p. 270,414–423, 1994.
- Silva, R.A., Petter, C.O., Schneider, I.A.H. Avaliação da perda da coloração artificial de ágatas. *Revista Escola de Minas* 60 (3), 477-482, 2007.
- Sivakumar, M., Pandit, A.B. Ultrasound enhanced degradation of Rhodamine B: optimization with power density. *Ultrasonic Sonochemistry* 8, p. 233-240, 2001.
- Soares, J. L. Remoção de Corantes Têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas. Universidade Federal de Santa Catarina, Dissertação de Mestrado: Florianópolis, 1998.
- Solozhenko, E.G.; Soboleva, N.M.; Goncharuk, V.V. Decolorization of azo dye solutions by Fenton's oxidation, *Water Res.* 29, p. 2206–2210, 1995.

- Sonai, G. G. Ativação de adsorventes carbonosos para a remoção de corantes de efluentes têxteis. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de pós-graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.
- Stechemesser, H., Dobiás, B. Coagulation and flocculation: Surfactant science series, 2005. Taylor & Francis Group, LLC CRC Press, Estados Unidos.
- Sumanjit, Prasad, N., Adsorption of dyes on rice husk ash. *Indian J. Chem., Sect. A: Inorg., Bioinorg., Phys., Theor. Anal. Chem.* 40, p. 388–391, 2001.
- Tang, W.Z.; Tassos, S. Oxidation kinetics and mechanisms of trihalomethanes by Fenton's reagent, *Water Res.* 31, p. 1117–1125, 1997.
- Techera, J., Loureiro, J., Spoturno, J. Proyecto agatas y ametistas: estudio geológico-minero del distrito gemológico de los catalanes. Ministerio de Industria, Energía y Minería. Uruguay. Montevideo, 2007.
- The EFSA Journal, 2005. Opinion of the scientific panel on food additives, flavourings, processing aids and materials in contact with food on a request from the commission to review the toxicology of a number of dyes illegally present in food in the EU, vol. 263, pp. 1–71 (http://www.efsa.eu.int/science/afc/catindex_en.html).
- Torrades, F; García-Montaña, J. Using central composite experimental design to optimize the degradation of real dye wastewater by Fenton and photo-Fenton reactions. *Dyes and Pigments* 100, p. 184-189, 2014.
- Tseng, R; Wu, C.F; Juang, S.R. Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons. *Carbon*, v.41, p.487-495, 2003.
- Vilar, V. J. P. Remoção de íons metálicos em solução aquosa por resíduos da indústria de extração de agar. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade de Porto, Porto, 2006.
- Von Sperling, M. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: introdução a qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 3. ed. Belo Horizonte: UFMG, 2005. 452 p.
- Walling, C; Kato, S. The Oxidation of Alcohols by Fenton's Reagent. The Effect of Copper Ion. *Journal of the American Chemical Society* 93(17), 1971.
- Wang, L., Yao, Y., Zhang, Z., Sun, L., Lu, W., Chen, W., Chen, H. Activated carbon fibers as an excellent partner of Fenton catalyst for dyes decolorization by combination of adsorption and oxidation. *Chemical Engineering Journal*, 251, p. 348-354, 2014.
- Wang, N.; Zheng, T.; Zhang, G.; Wang, P. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *J. Environ. Chem. Eng.*, 4, pp. 762–787, 2016.
- Weber, W. J., Morris, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of Sanitary Engineering*, v. 89, p. 31-60, 1963.
- Wild, 1991 (Wild KE (1991) *Idar-Oberstein, die Stadt der Edelsteine und des Schmucks*).
- Yagub, M.T.; Sen, T.K.; Afroze, S.; Ang H.M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 209 (1), pp. 172–184, 2014.
- Yazdi, M., Lotfi, R., Masoudi, F. and Pak, N.M. Chemical Treatment Effects of Blue, Yellow and Green Colors with Heating Methods on Agates of Cheshme Shoor Area, Qom, Iran. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 4, 210-217, 2016.

- Yoon, R. H.; Ravishankar, S. A. Application of extended DLVO theory III. effect of octanol on the long-range hydrophobic forces between dodecylamine-coated mica surfaces. *Journal of Colloid Interface Science*, v. 166, p. 215-224, 1994.
- Zogorsky, J. S; Faust, S.D; Hass, J. H. Jr, The Kinetics adsorption of phenols by granular activated carbon. *Journal of colloid and Interface Science*, v 55, n 02, p 329-341, 1976.